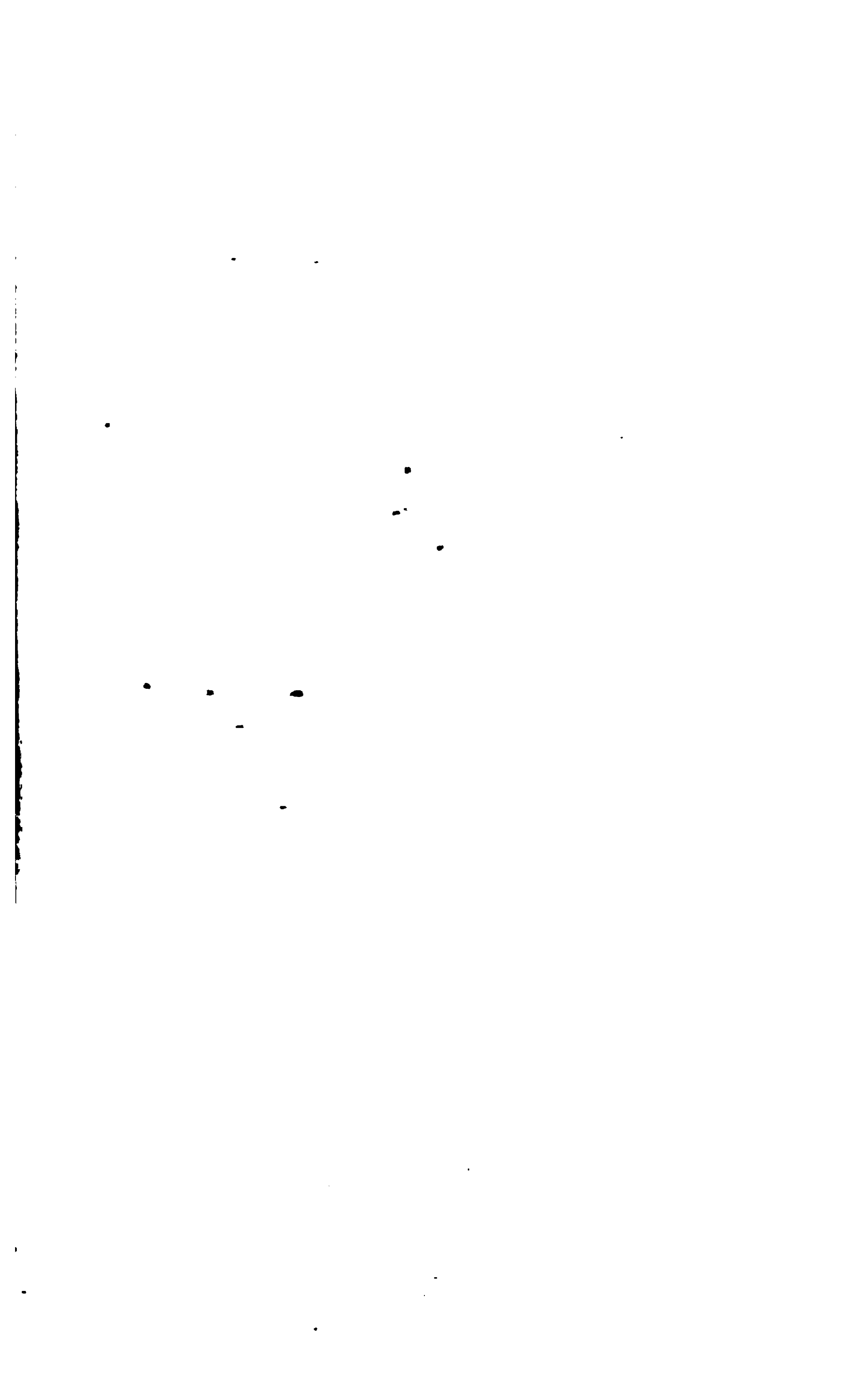

HARVARDIANÆ
ACADEMIÆ
SIGILLUM
VE RI TAS
1638.
FROM THE
DONATION FUND
OF
MDCCCXLII.



LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

Eilhard

E. MITSCHERLICH,

GEHEIMEN MEDICINAL-RATH, PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITAET, DER CHEMIE UND PHYSIK AN DER MILITAIR-ACADEMIE, MITGLIED DER ACADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU BERLIN, STOCKHOLM UND MUENCHEN, DER ACADEMIE DER MEDICIN ZU BRUESSEL UND DER KOENIGLICHEN GESELLSCHAFTEN ZU LONDON, COPENHAGEN UND EDINBURG, DER GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT ZU LONDON, CORRESPONDIRENDEM MITGLIED DES INSTISUTS, RITTER DES ORDENS POUR LE MÉRITE, DES ROTHEN ADLER-ORDENS DRITTER KLASSE M.-D. S. UND DES ST. WLADIMIR-ORDENS VIERTER KLASSE.

ERSTER BAND.

DIE METALLOÏDE.

VIERTE AUFLAGE.

BERLIN, 1844.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.

J. J. BERZELIUS,

MEINEM LEHRER UND FREUNDE.

Vorrede
zur vierten Auflage.

Es durfte bei der Ausarbeitung dieses Lehrbuchs nicht meine Absicht sein, alles, was die Chemie und die mit ihr verwandten Wissenschaften an Thatsachen besitzen, vollständig und nach allen Richtungen wissenschaftlich bearbeitet darin aufzunehmen; ich würde eine zwecklose Arbeit übernommen haben, da das Lehrbuch von Berzelius jeder Anforderung in dieser Hinsicht entspricht. Zur Herausgabe dieses Lehrbuchs bin ich nur durch meine persönliche Stellung bewogen worden, und ich wünsche, dafs die Art, wie ich die Wissenschaft zu behandeln versucht habe, von diesem Standpunkte aus betrachtet und entschuldigt werden möge. Es ist daher dieses Lehrbuch hauptsächlich für Studirende zum Selbstunterricht und zur Benutzung sowohl bei Vorlesungen als bei der Anstellung von Versuchen bestimmt; und zwar habe ich besonders die Studirenden berücksichtigen müssen, welche die Chemie zu ihren künftigen Berufsgeschäften bedürfen; auf den Pharmaceuten, den Mediciner, den Fabrikanten, den Oeconomen, so wie auf Jeden, welcher sich eine allgemeine wissenschaftliche Ausbil-

dung zu verschaffen wünscht, habe ich mehr Rücksicht nehmen müssen, weniger auf den, welcher sich ausschliefslich der Chemie als Gelehrter widmen will. Aufserdem habe ich versucht, die Hülfsmittel, welche mir zur Erlernung der Chemie nothwendig schienen, so zusammenzustellen, dafs der Studirende, indem er die Wissenschaft gründlich erlernt, zugleich Liebe und Interesse dafür gewinnt.

Die Thatsachen, welche die Chemie ausmachen, beruhen auf Erscheinungen, welche gröfstentheils durch den Scharfsinn talentvoller Naturforscher erst geschaffen worden sind. Es ist unmöglich, dafs der, welcher diese Erscheinungen nicht selbst gesehen hat, sich einen klaren Begriff von der Wissenschaft selbst, von den Theilen, in welche sie zerfällt, und von den allgemeinen Gesetzen und Resultaten, zu welchen ihr Studium geführt hat, bilden kann; so ist es z. B. unmöglich, von der chemischen Verwandtschaftskraft, von chemischen Zersetzungen und Verbindungen, von dem gasförmigen, flüssigen und festen Zustand der Körper sich einen klaren Begriff zu bilden, wenn man nicht vorher viele Erscheinungen gesehen hat, woraus man sich diese Begriffe entwickeln kann. Am vollkommensten und am leichtesten unterrichtet man daher den, welcher die Chemie zu studiren anfängt, wenn man ihm Versuche zeigt, und er aus diesen Versuchen sich die Wissenschaft selbst zusammenstellt, so dafs der Lehrer auf die Erscheinungen, die Erklärung derselben und ihren Zusammenhang mit andern aufmerksam macht, ohne auf etwas sich zu berufen,

was der Zuhörer nicht selbst gesehen und sich entwickelt hat, oder noch sehen wird. In der Chemie ist in dieser Hinsicht der Lehrer mehr begünstigt, als in irgend einer andern Wissenschaft; diejenigen Stoffe, welche die vielfältigsten Erscheinungen hervorbringen, z. B. der Sauerstoff, der Schwefel, sind es zugleich, die am leichtesten eine Anschauung der wichtigsten Thatsachen geben, weil unter den mannigfaltigen Verbindungen, welche sie eingehen, stets einige sich finden, welche durch leicht damit anzustellende Versuche zu allgemeinen Resultaten führen. Der Lehrer der Chemie oder der Verfasser eines Lehrbuches, welches für den ersten Unterricht in der Chemie bestimmt ist, muſs sich also bestreben, die Versuche so auszuwählen und zusammenzustellen, daſs er nach und nach, indem er von den einfacheren Erscheinungen zu den zusammengesetzteren übergeht, die Wissenschaft vollständig hinstellt. Er hat also nicht allein mit der Anordnung und Ausarbeitung der einzelnen Theile der Wissenschaft selbst, sondern zugleich mit der Schwierigkeit zu kämpfen, sie aus Versuchen, welche leicht zu übersehen und zu erklären sind, zu entwickeln. Der Studirende hat dagegen das angenehme Bewuſstsein, daſs er von den als wahr ermittelten Thatsachen sich durch eigene Beobachtung selbst überzeugt hat und durch Wiederholung der Versuche stets überzeugen kann. Wählt man die Versuche noch auſserdem so aus, daſs sie die Erscheinungen erklären, welche täglich vor unsern Augen sich wiederholen, so hat der Studirende noch den Vortheil, daſs er fortdauernd an

die chemische Theorie erinnert wird, und mit Vergnügen, oft unbewuſst und ohne daſs es ihm Anstrengung kostet, eine groſse Anzahl von Thatsachen dem Gedächtniſs einprägt.

Um diesen Weg zu verfolgen, habe ich das Lehrbuch gleich mit der Beschreibung von Versuchen angefangen, und zwar von solchen, aus denen sich die wichtigsten allgemeinen Begriffe entwickeln lassen. Da jede chemische Erscheinung von sogenannten physikalischen begleitet ist, so liegt es durchaus nicht in der Natur der Erscheinungen, Chemie und Physik strenge von einander zu trennen; für die gründliche Ausbildung in der Chemie ist es durchaus nothwendig, daſs der Studirende alle Erscheinungen, welche ein Versuch darbietet, übersieht. Bei den Verbrennungsprocessen habe ich daher die sie begleitenden Licht- und Wärmeerscheinungen weitläufig abhandeln müssen. Ein besonderer Theil dieses Lehrbuchs wird einen kurzen Abriſs der Physik mit besonderer Beziehung auf die Chemie, so wie sie in diesem Lehrbuche abgehandelt ist, enthalten. Im ersten Theil dieses Lehrbuchs und zwar schon in der ersten Abtheilung sind die wichtigsten Thatsachen enthalten, welche die Grundlage für die chemischen Gesetze und Theorieen bilden; ich habe diese am zweckmäſsigsten gleich nach dieser Abtheilung abhandeln zu können geglaubt; das, was man sonst gewöhnlich in der Einleitung zu erwähnen pflegt, habe ich dort als Resultat aus den vorher ermittelten Thatsachen zusammengestellt.

Der erste Theil erfordert seinem Inhalte nach bei

dem grofsen Fortschreiten der Chemie hauptsächlich Erweiterungen und Umarbeitungen. Um dem Bedürfnifs meiner Zuhörer zu genügen, ist die erste und für das Verständnifs der Vorlesung wichtigste Abtheilung dieser Auflage schon vor längerer Zeit erschienen, die andere erscheint erst jetzt, weil viele eigne Untersuchungen zur Abfassung nothwendig waren. Diejenige Abtheilung, welche die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden Verbindungen enthält, ist besonders durch die Entdeckungen der neuern Zeit mit vielen Thatsachen vermehrt. Dieser Theil der Wissenschaft ist aber noch so in der fortdauernden Entwickelung begriffen, dafs allgemeine Gesichtspunkte zu gewinnen nur für eine gewisse Anzahl von Verbindungen möglich war; diese sind daher in Gruppen so zusammengestellt und abgehandelt, dafs der Leser sie eben so gut gleich hinter dem Kohlenstoff, als auch, nachdem er die Metalle und ihre Verbindungen schon kennen gelernt hat, studiren kann.

Den zweiten Band, welcher die Metalle und ihre Verbindungen enthält, habe ich ganz unabhängig vom ersten auszuarbeiten gesucht, so dafs die zweite Auflage desselben sowohl zur dritten als zur vierten des ersten Bandes gehört.

Den Schlufs des Lehrbuchs wird ein dritter Band von geringerem Umfang bilden, der die vegetabilischen Alkalien enthalten wird, einige in den ersten Bänden nicht abgehandelte Gruppen von Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen, wie die des Indigs, der Harnsäure, der Harze und Fette, ein Verzeichnifs ein-

zeln stehender oder noch nicht gehörig untersuchter Verbindungen, eine kurze Anleitung zur chemischen Analyse, verschiedene Tabellen, einen kurzen Abrifs der Geschichte der Chemie, ein Verzeichnifs der Quellen, aus denen die im Lehrbuch enthaltenen Thatsachen entnommen sind (Literatur der Chemie) und ein Generalregister.

Unabhängig von diesem Lehrbuch, aber so im Zusammenhang damit, dafs er als Theil desselben angesehen werden kann, wird ein besonderer Band erscheinen, dessen erste Abtheilung die Zusammensetzung und Veränderungen der Erdoberfläche durch chemische und mechanische Ursachen, und dessen zweite Abtheilung die chemischen und physikalischen Prozesse im Organismus der Pflanzen und Thiere enthalten wird.

Um in dem Studirenden mehr Interesse und Liebe zur Chemie zu erregen, habe ich, wo es möglich war, die Theorie der Chemie mit den Erscheinungen, welche man im gewöhnlichen Leben, oder in Gewerben und Fabriken zu beobachten Gelegenheit hat, in Verbindung zu bringen gesucht; ich habe defswegen schon im ersten Theil die chemischen Processe, durch welche wir uns Licht und Wärme verschaffen, sehr weitläufig abgehandelt, und besonders diesen Gesichtspunkt noch mehr in dem zweiten Theile festgehalten. Und da dies Lehrbuch besonders für die Studirenden, welche meine Vorlesung besuchen, bestimmt ist, so habe ich zuerst auf die Anlagen Berlins und der Umgegend, und wenn solche dort nicht vorhanden waren, auf ent-

terntere Rücksicht genommen. Ich habe diese Anlagen selbst besucht und viele zu wiederholten Malen und bin von den Vorstehern und Besitzern mit einer Aufopferung unterstützt worden, welche ich nicht dankbar genug erkennen kann; von den wichtigsten derselben habe ich nach den Baurissen durch einen geübten Tischler, welchen ich mehrere Jahre hindurch für diesen Zweck beschäftigt habe, Modelle anfertigen lassen. Die Zeichnungen technischer Gegenstände, welche in diesem Werke vorkommen, sind, mit wenigen Ausnahmen, nach diesen Modellen gemacht worden, und mit der besonderen Rücksicht entworfen und ausgeführt, dafs man den Zweck, wofür sie bestimmt sind, wie die Operationen und Processe, wozu sie dienen, deutlich und schnell übersehen kann; sie sollen nicht zu der Ausführung einer Anlage benutzt werden, wozu aber auch selbst Zeichnungen, welche man in Lehr- oder Handbüchern von gröfserem Umfange liefern darf, nicht zureichend sind. Gröfsere Vortheile, als Zeichnungen, gewähren zwar gut ausgeführte Modelle, jedoch kann man bei der gegenwärtigen Entwickelung der Gewerbe nur durch ein längeres Studium der Anlagen selbst, und durch eine thätige Theilnahme an dem Betriebe sich für eine praktische Laufbahn hinreichend ausbilden, wobei eine Beschreibung der Anlagen selbst, wenn solche vorhanden sind, von grofsem Nutzen ist. Der Hauptgesichtspunkt bei der Abfassung der technischen Theile dieses Bandes war, die wissenschaftliche und praktische Richtung so zu verbinden, dafs der Studirende der verschiedenen

Fächer sich über das, was er in dieser Hinsicht zu seiner Ausbildung bedarf, unterrichten kann.

Ich habe weder die Entdecker der einzelnen Thatsachen, noch auch die Quellen, worin man diese zuerst, am besten und am ausführlichsten beschrieben findet, angeführt; ich hoffe in dem kurzen Abrifs der Geschichte der Chemie dieses auf eine Weise nachholen zu können, dafs der Studirende, indem er sieht, auf welche Weise Entdeckungen gemacht und verfolgt worden sind, durch das Beispiel der Naturforscher, welche durch ihr Talent und ihren Fleifs die Chemie geschaffen haben, Liebe und Interesse für Untersuchungen gewinne und dazu angeregt werde.

Ich habe mich so eng als möglich an das Lehrbuch von Berzelius angeschlossen, in der Voraussetzung, dafs Jeder, welcher sich weiter ausbilden will, dieses Lehrbuch benutze. Für das Studium der Quellen und zum Nachschlagen ist das Handbuch von Gmelin, worin alle Thatsachen, welche zur Chemie gehören, vollständig enthalten sind, unentbehrlich; von beiden erscheinen jetzt neue Auflagen. Für ein weitläufigeres Studium der Metallurgie verweise ich auf die beiden ausführlichen Werke von Karsten „die Eisenhüttenkunde“ und „die Metallurgie,“ in welcher zugleich eine ausführliche Geschichte der Metalle enthalten ist, und für das Studium der technischen Chemie auf Dumas: Traité de Chimie appliquée aux arts.

Das Studium der Chemie erfordert, da der Studirende aus Versuchen die Wissenschaft selbst sich bilden mufs, eine geistige Anstrengung, deren das jüngere

Alter nicht fähig ist. Die Zeit vor dem sechszehnten Jahre wird besser, selbst wenn sich Jemand ausschliefslich der Chemie oder andern Studien, für welche die Chemie eine unentbehrliche Hülfswissenschaft ist, widmen will, zur Uebung der Sinne, und um das Gedächtnifs mit andern nützlichen Materialien zu versehen, verwandt, namentlich auf das Studium der Botanik oder der beschreibenden Naturwissenschaften im Allgemeinen, auf das der Sprachen oder der Mathematik. Das Studium der Chemie wird vor dieser Zeit leicht zur Spielerei, und gewöhnlich ist in dem, welcher sich zu früh nur spielend mit der Chemie beschäftigt hat, später das Interesse für die Wissenschaft erstorben. Hierzu kommt noch aufserdem die Art des Unterrichts in den jüngeren Jahren; eine Vorlesung über Chemie von einer Stunde erfordert eine Repetition von mehreren Stunden, damit der Studirende über die Erscheinungen, welche er gesehen hat, nachdenken könne und sie richtig auffasse; beim Schulunterricht sind aber die Gegenstände zu mannigfaltig und folgen zu schnell auf einander, um dem Schüler genug Zeit zu lassen. Aus diesem Grunde darf auch der Studirende auf der Universität nur Chemie und Botanik, oder Chemie und Anatomie in einem Semester zugleich hören.

Das Studium der Chemie ist für jeden gebildeten Mann ein Bedürfnifs geworden, es erfordert keine andern Vorkenntnisse, als die der Muttersprache und die der ersten Elemente der Mathematik; für den Mediciner, den Pharmaceuten, den Fabrikanten und Oeconomen ist es unentbehrlich; für diese insbesondere ist

die Chemie aber nur in so weit von wirklichem Nutzen, als sie ihre Kenntnisse durch Beobachtungen von Erscheinungen sich erworben haben. Das bloſse Lesen und das Einprägen von Thatsachen in's Gedächtniſs ist sogar, wenn die Kenntnisse praktisch angewandt werden sollen, eher schädlich als nützlich, weil man, ohne die Erscheinungen selbst gesehen zu haben, sich davon keinen klaren und deutlichen Begriff machen kann, und man durch ein ungegründetes Vertrauen auf Kenntnisse gewöhnlich zu Irrthümern verleitet wird. Vorlesungen, in denen Versuche angestellt werden, und eine Anleitung zur Wiederholung der wichtigsten Versuche durch den Studirenden selbst, erleichtern das Studium der Chemie sehr; doch habe ich mich bemüht, die wichtigsten Versuche so deutlich zu beschreiben, daſs man sie auch ohne weitere Anleitung anstellen kann; die Apparate, welche im Lehrbuche beschrieben sind, kann man sich ohne Ausnahme leicht in Berlin*) verschaffen.

Berlin, den 20. März 1844.

Mitscherlich.

---

*) Die gröſseren physikalischen Instrumente werden von vorzüglicher Güte in der Werkstätte des Herrn Geh. Raths Pistor und denen der Herren Oertling, Kleiner und Halske verfertigt; die chemischen Geräthschaften und Apparate findet man beim Herrn Luhme.

Inhalts-Verzeichniss.

Erste Abtheilung.

Seite

Zweite Abtheilung.

stoff-

Seite

1 Millimeter, $\frac{1}{1000}$ Meter, 0,001 Meter, 1 M.M., 1$^{mm.}$ = 0,4588 Preuſs. Lin.

1 Cubikcentimeter, 1 C.C. = 0,05589 Preuſsische Cubikzoll.

1 Gramm, 1 Grm. = 0,0684183 Loth = 16,42039 Gran = dem Gewicht von 1 C.C. Wasser bei $4\frac{1}{3}$°.

Die Temperatur ist in Graden der Celsiusschen oder hundertgradigen Scala angegeben.

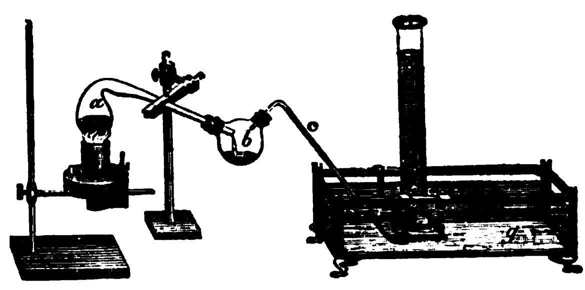
Unzerlegte (einfache) Körper.

1. **Sauerstoff.**
Wasserstoff.
Schwefel.
Selen.
Phosphor.
Chlor.
Brom.
Jod.
Fluor.
Stickstoff.
Bor.
Kiesel.
Kohlenstoff.
Kalium.
Natrium.
Lithium.
Barium.
Strontium.
Calcium.
Magnesium.
Aluminium.
Beryllium.
Yttrium.
Erbium.
Terbium.
Zirconium.
Norium.
Thorium.
Cer.
Didym.
Lanthan.
Mangan.
Eisen.
Nickel.
Kobalt.
Zink.
Kadmium.
Wismuth.
Uran.
Zinn.
Kupfer.
Blei.
Silber.
Gold.
Platin.
Palladium.
Rhodium.
Ruthenium.
Iridium.
Osmium.
Quecksilber.
Titan.
Tantal.
Niobium.
Pelopium.
Vanadium.
Wolfram.
Molybdän.
Chrom.
Tellur.
Antimon.
Arsenik.

Sauerstoff.

Zersetzung des Quecksilberoxyds.

2. Wenn in einer gläsernen Retorte *a*, deren Hals mit einem Kork in die eine Oeffnung der Vorlage *b* fest



eingepafst ist, rothes Quecksilberoxyd durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt wird, so steigen aus der Oeffnung des Glasrohres *c*, das gleichfalls fest mit einem Kork in die andere Oeffnung der Vorlage eingepafst ist, Blasen in die Höhe, die das Wasser, womit der umgekehrte Cylinder *e* gefüllt ist, verdrängen. Der umgekehrte Cylinder steht auf einer Bank in der bis zur schattirten Linie mit Wasser gefüllten Wanne *g*. Die ersten Blasen sind atmosphärische Luft, die durch die angewandte Hitze in der Retorte ausgedehnt wird; denn durch eine vom Frostpunkt bis zum Kochpunkt des Wassers erhöhte Temperatur wird die atmosphärische Luft um mehr als den dritten Theil ihres Raumes ausgedehnt. Das Quecksilberoxyd verändert, so wie dies mit vielen andern Körpern der Fall ist, mit der steigenden Temperatur seine Farbe, die es jedoch beim Erkalten wieder annimmt. Die rothe Farbe wird sehr dunkelroth, fast schwarz; dann fängt der innere Theil des Halses der Retorte an zu beschlagen, nach und nach bilden sich Tropfen eines flüssigen Metalles, die in die Vorlage hinunterfliefsen, dabei nimmt

die Entwickelung der Blasen zu, und diese Erscheinungen dauern so lange fort, bis keine Spur des rothen Körpers sich mehr in der Retorte befindet.

Zusammensetzung des Quecksilberoxyds.

3. Stellt man den Versuch so an, dafs man einen ausgemessenen Cylinder *b* anwendet, dessen Inhalt z. B. 20 Cubik-Zoll beträgt, und welcher in 20 Theile, also in Cubik-Zolle eingetheilt ist, und nimmt ein Glasrohr *a*, dessen Ende *i* in den Cylinder hinaufreicht, so kann man dem Maafse nach die Menge des Körpers, der das Wasser verdrängte, und dem Gewichte nach die Menge des Metalles, das gebildet wurde, sehr genau bestimmen. Da das Wasser etwas von der sich entwickelnden Luftart verschluckt (absorbirt), — 100 Theile Wasser können dem Maafse nach 3,5 Theile Sauerstoffgas auflösen, — so wendet man statt Wasser Quecksilber an, und indem man das gebogene Rohr *ai* zuerst in das Gefäfs mit Quecksilber stellt, und dann den Cylinder *b*, in welchem das offene Ende *i* des Rohrs sich befindet, in das Quecksilber hinunterdrückt, entweicht die darin enthaltene Luft durch das andere offene Ende *a* des Rohrs, welches man darauf durch ein Kautschuckrohr*) mit dem

*) 3*a*. Legt man ein Stückchen Kautschuck, welches man aus einem dünnen Beutel oder einer Platte schneidet, über das Glasrohr *o*, wofür es bestimmt ist, und schneidet mit einem Schnitt die überragenden Ränder *a* ab, so haften die frischen Schnittflächen, wenn man sie sogleich an einander drückt, fest zusammen. Zum Festbinden des Kautschuckrohrs auf den Glasröhren wendet man gedrehte Seide an. Die Glasröhren wählt man stark im Glase, verhältnifsmäfsig zum Durchmesser; man biegt sie über der Lampe mit doppeltem Luftzuge.



Entbindungsrohre *c* verbindet. Die kleine Quantität an Luft, welche etwa im Cylinder zurückbleibt, bestimmt man, nachdem man durch Heben oder Senken des Cylinders den Stand des Quecksilbers außerhalb und innerhalb des Cylinders gleich gemacht hat. Nimmt man z. B. 100 Gran Quecksilberoxyd, erhitzt dieses so lange, bis sich nichts mehr davon in der Retorte befindet, und läſst dann, bis die Luft in den Gefäſsen dieselbe Temperatur wie vor dem Erhitzen annimmt, die Retorte erkalten, so wird durch das Rohr *a* die Luft aus dem Cylinder in den Apparat, der aus der Retorte *a*, der Vorlage *b* und dem Glasrohre *c* besteht, zurücktreten; der Apparat wird genau dem Maaſse nach dieselbe Menge Luft enthalten, wie vorher, und was in dem Cylinder mehr an Luft enthalten ist, als vor der Zersetzung, ist beim Erhitzen des Quecksilberoxyds gebildet worden. Das flüssige Metall, welches man auf diese Weise erhält, wiegt 92 Gran, und in den Cylinder sind 19 Cubik-Zoll Luft hineingetreten, dies ist also die Menge Luft, welche sich durch Erhitzen des Quecksilberoxyds entwickelt hat und da 1 Cubik-Zoll davon 0,4213 Gran wiegt, so beträgt das Gewicht dieser 19 Cubik-Zoll 8 Gran (s. u. §. 34). Das angewandte Quecksilberoxyd wiegt also eben so viel, als das tropfbarflüssige Metall und der luftförmige Körper, in welche es durch die Hitze zerlegt wurde, so wie überhaupt bei allen chemischen Verbindungen und Zerlegungen das Gewicht der Bestandtheile, sei es, daſs man sie darin zerlegt oder sie daraus zusammensetzt, gleich dem Gewicht der Verbindung ist.

Was ist ein einfacher Körper? was chemische Verwandtschaftskraft?

4. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ist nur ein Metall, das Quecksilber nämlich, tropfbar-flüssig; es ist, wie alle Metalle, ein einfacher Körper. Der andere Körper, den man durch Erhitzen vom Quecksilber trennt, ist gleichfalls ein einfacher Körper, den man Sauerstoff nennt, und da man diesen nur luftförmig erhalten kann, Sauerstoffgas; Gas ist nämlich der wissen-

schaftliche Ausdruck für Luft. Die Kraft, wodurch die Verbindung des Sauerstoffgases mit dem Quecksilber bewirkt wird, nennt man chemische Verwandtschaftskraft. Die chemische Verwandtschaftskraft der Bestandtheile kann man beim Quecksilberoxyd, wie bei vielen andern Substanzen, durch eine erhöhte Temperatur aufheben; andere Verbindungen kann man dadurch zerlegen, dafs man einen Körper hinzubringt, welcher zu einem der Bestandtheile überwiegende Verwandtschaft hat. Erhitzt man z. B. Bleioxyd mit Kohle, so verbindet sich der Sauerstoff mit der Kohle, und Blei scheidet sich aus. Ausserdem besitzt man noch andere Hülfsmittel, um zusammengesetzte Körper zu zersetzen. Diejenigen Substanzen, welche man durch alle bisher entdeckten Hülfsmittel noch nicht hat zerlegen können, nennt man einfache Körper und die Kraft, wodurch die Bestandtheile der zusammengesetzten Körper vereinigt und verbunden gehalten werden, die chemische Verwandtschaftskraft.

Verschiedenheit des Sauerstoffgases von der atmosphärischen Luft.

5. Das Sauerstoffgas ist farb- und geruchlos. Dem äussern Ansehen nach ist der Sauerstoff nicht von der atmosphärischen Luft, von der Kohlensäure und den andern farblosen Gasarten zu unterscheiden. Ein glühender Holzspahn entzündet sich, wenn man ihn in einen Cylinder, der mit Sauerstoff gefüllt ist, hineinbringt, und brennt heftig fort; in atmosphärischer Luft glimmt er nur fort, entzündet sich aber nicht wieder. Ein entzündeter Holzspahn brennt in atmosphärischer Luft fort, in einem Cylinder mit Kohlensäure erlöscht er aber augenblicklich. Ein angezündeter Schwamm glimmt in atmosphärischer Luft fort, verlöscht in Kohlensäure, und brennt mit Flamme im Sauerstoffgase. Alle brennenden Körper brennen viel rascher im Sauerstoffgase als in atmosphärischer Luft.

Wenn man ein gläsernes Rohr von ungefähr einem Zoll innern Durchmesser und acht Zoll Höhe mit

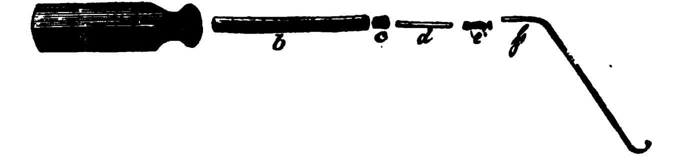


Quecksilber füllt, es umkehrt, so dafs es im Quecksilber steht, und ein Stückchen Phosphor hineinbringt, welches, da es leichter als Quecksilber ist, bis oben in's Rohr hinaufsteigt, dann eine kleine Flasche mit Sauerstoffgas füllt, und das Sauerstoffgas in kleinen Blasen aus der Flasche im Cylinder in die Höhe steigen läfst, so erzeugt, wenn der Phosphor vorher durch ein Körbchen von Eisendraht mit glühenden Kohlen bis zum Schmelzen erwärmt war, jede Blase Sauerstoffgas, wenn sie zum Phosphor kommt, ein Verbrennen und verschwindet vollständig. Bei einer hinreichenden Menge Phosphor kann man eine grofse Menge Sauerstoffgas auf diese Weise durch Verbrennen verschwinden lassen; wird so viel Sauerstoff hinzugelassen, dafs kein Verbrennen mehr entsteht, so ist auch der Phosphor verschwunden, und es ist ein Körper entstanden, der ganz andere Eigenschaften als Phosphor und Sauerstoff hat, nämlich Phosphorsäure, welche, wie aus diesem Versuche folgt, durch die Verbindung dieser beiden Substanzen entstanden ist. Nimmt man atmosphärische Luft statt Sauerstoff, so verschwindet nur ungefähr der fünfte Theil davon dem Maafse nach, indem sich gleichfalls Phosphorsäure bildet; in dem Gase, was zurückbleibt, verlöschen alsdann die brennenden Körper, woraus man schliefsen kann, dafs die atmosphärische Luft Sauerstoff, der die Ursache der gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen ist, und aufserdem noch eine andere Gasart enthalte. Beim Stickstoff und bei der atmosphärischen Luft wird diese Vermuthung bewiesen werden.

Darstellung des Sauerstoffgases im Grofsen aus Braunstein.

6. Als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, als die Substanz, welche das Verbrennen hervorbringt, und als Bestandtheil des gröfsten Theils der chemischen Verbindungen, die wir zu untersuchen haben, ist der Sauer-

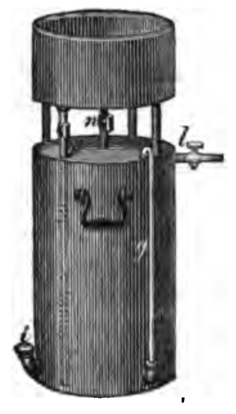
stoff von allen Köpern der interessanteste für uns. Um die Eigenschaften dieses wichtigen Körpers studiren zu können, mufs man sich ihn in gröfserer Quantität, als dieses aus dem theuren Quecksilberoxyd geschehen kann, darstellen. Man wendet dazu ein Mineral, eine in der Natur vorkommende chemische Verbindung, welche man Braunstein nennt, an; wenn es ganz rein ist, so besteht es aus 100 Th. Mangan, welches ein Metall ist, das dem Eisen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, und 57,82 Th. Sauerstoff. Wenn man diese Substanzen erhitzt, so wird nicht die ganze Menge Sauerstoff, wie beim Quecksilberoxyd, vom Metall getrennt, sondern nur ein Theil, und eine Verbindung von Manganmetall mit weniger Sauerstoff bleibt zurück, in welcher 100 Theile Mangan mit 38,55 Theilen Sauerstoff verbunden sind. Diese Zersetzung bewirkt man am besten in einer Flasche von Gufs-



eisen, in die ungefähr zwei Pfund Braunstein hineingehen. In die Oeffnung der Flasche pafst ein Stück eines Flintenlaufs *b*, das darin eingeschliffen wird und, damit es vollkommen schliefst, mit etwas Gypsbrei (gebrannten Gyps mit Wasser angerührt) bestrichen wird; in die eine Oeffnung des Flintenlaufs pafst ein Kork *c*, der mit einem Glasrohre *d* versehen ist, dieses ist durch ein Kautschuckrohr *e* mit einem andern Glasrohre *f* verbunden, welches in einen Gasbehälter hineingeht.

Beschreibung des Gasbehälters.

7. Dieser Gasbehälter besteht aus einem kupfernen, cylindrischen Gefäfs, worauf ein anderes durch fünf kupferne Stäbe befestigt ist, von denen zwei hohle Röhren sind, die mit dem unteren Cylinder in Verbindung stehen; das Rohr *m*, welches das eine hohle ist, geht bis nahe auf den Boden des Cylinders, das andere Rohr *n*



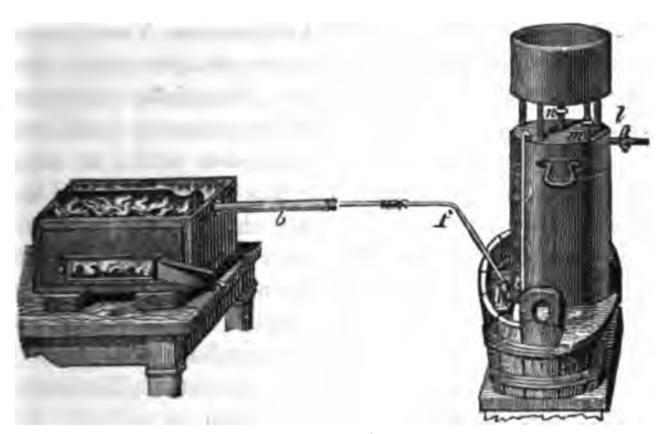
geht nur bis an die obere Fläche, und beide Röhren sind mit Hähnen versehen, so daſs die Verbindung des oberen Cylinders mit dem unteren unterbrochen werden kann. Bei *l* findet sich gleichfalls ein kleines Rohr mit einem Hahn versehen, und unten ist eine gröſsere Oeffnung bei *i*, die mit einer Schraube verschlossen werden kann. Der Inhalt des Gasbehälters beträgt 1 Cubik-Fuſs.

Um den Cylinder mit Wasser zu füllen, verschlieſst man unten die groſse Oeffnung *i* mit der Schraube, öffnet alle drei Hähne, und gieſst in den oberen Cylinder Wasser. Dies Wasser flieſst durch die Röhren *m* und *n* in den unteren Cylinder, und die Luft, die darin enthalten war, strömt durch das Rohr *l* aus; ist das Wasser so gestiegen, daſs es durch diese Oeffnung anfängt auszuströmen, so verschlieſst man das Rohr durch Umdrehen des Hahnes, und die noch zurückgebliebene Luft entweicht alsdann durch das Rohr *n*. Ist der ganze Behälter mit Wasser gefüllt, so verschlieſst man auch die beiden andern Hähne.

Darstellung des Sauerstoffgases im Groſsen. Fortsetzung von 6.

8. Die Flasche, die mit Braunstein gefüllt ist, und in die man das eiserne Rohr *b* hineingesteckt hat, legt man in einen vierkantigen Ofen, oder auch auf einen Heerd zwischen Backsteine, und bedeckt sie mit glühenden Kohlen.

Der Braunstein, wie man ihn in dem Handel erhält, ist nicht reines Mangansuperoxyd, sondern er enthält auch Manganoxydhydrat (das aus Wasser und einer Verbindung von Mangan und Sauerstoff besteht) und auſserdem noch andere Substanzen. Wenn die Retorte heiſs wird, so entweicht zuerst Wasser, indem sich das Manganoxydhydrat zersetzt. Sobald ein glimmender Holzspahn sich vor der Mündung des eisernen Rohres ent-



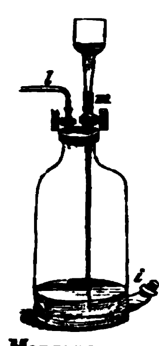
zündet, verbindet man es mit dem Entbindungsrohre *f*, dessen gebogenes Ende t durch die Oeffnung *i* des Gasbehälters in denselben ein wenig hineingeht; man hat nämlich vorher, nachdem die drei Hähne oben verschlossen wurden, die Schraube bei *i* abgeschroben. Das Gas, welches aus dem Braunstein entwickelt wird, entweicht durch die Oeffnung *t* des gläsernen Rohres, und steigt durch das Wasser in Blasen in die Höhe; das dadurch verdrängte Wasser fliefst durch die Oeffnung *i* aus. Das Glasrohr *g*, das oben und unten mit dem innern Raum des Gasbehälters in Verbindung steht, dient dazu, um zu sehen, wie viel Gas in dem Gasbehälter sich befindet, indem nämlich der Stand des Wassers im Gasbehälter und im Rohre als derselbe anzunehmen ist. Ein Flintenlauf, an dem man das Zündloch vernagelt hat, und den man zur Hälfte mit Braunstein füllt und mit ähnlichen Glasröhren in Verbindung bringt, kann gleichfalls zur Entwickelung kleinerer Quantitäten von Sauerstoff angewandt werden. Statt eines Gasbehälters kann man sich zum Auffangen des Gases gewöhnlicher Flaschen bedienen. Drei Pfund Braunstein von Ilmenau, bester Sorte, geben geglüht 2 Cubik-Fufs Sauerstoffgas.

Darstellung von reinem Sauerstoffgas.

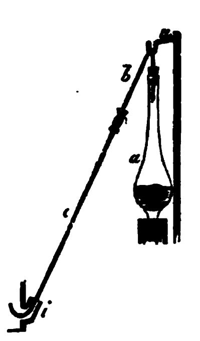
9. Das Sauerstoffgas, welches aus Braunstein dargestellt wird, enthält, wenn kohlensaure Verbindungen mit dem Braunstein gemengt waren, Kohlensäure. Aus dem Quecksilberoxyd erhält man gleichfalls kein reines Sauerstoffgas; wenn man es daher zu genauen chemischen Versuchen vollkommen rein anwenden will, so nimmt man dazu chlorsaures Kali, das aus Chlorsäure und Kali besteht. Die Chlorsäure ist eine chemische Verbindung des Chlors, eines einfachen Körpers, mit dem Sauerstoff; das Kali besteht aus einem Metall (also einem einfachen Körper), Kalium nämlich, und Sauerstoff. Kali und Chlorsäure verbinden sich mit einander zu einem krystallisirten Salze, das bei einer erhöhten Temperatur schmilzt und, noch stärker erhitzt, sich so zersetzt, daſs zuletzt Chlor und Kalium mit einander verbunden zurückbleiben, und der Sauerstoff, der mit dem Kalium und dem Chlor verbunden war, fortgeht. Aus 100 Theilen des Salzes erhält man, dem Gewichte nach, 39 Theile Sauerstoff. Will man Sauerstoffgas zu wissenschaftlichen Untersuchungen rein und in geringer Menge darstellen, so schüttet man in eine kleine Retorte *a* geschmolzenes chlorsaures Kali, befestigt darin mit einem Kork ein enges Rohr *b*, und erhitzt die Retorte; erst nachdem so viel Sauerstoffgas sich entwickelt hat, daſs alle atmosphärische Luft ausgetrieben worden ist, darf man es verwenden.

aus chlorsaurem Kali.

Für verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen, zu welchen man gröſsere Mengen reinen Sauerstoffgases bedarf, kann man es in einer gläsernen Flasche auffangen und aufbewahren. Den Kolben *a*, worin das chlorsaure Kali enthalten ist, hängt man an einen Haken *u* auf, damit er unten gleichförmig erhitzt wird; wenn das Sauerstoffgas anfängt aus dem Rohre *b* auszuströmen, verbindet man damit das Entbindungsrohr *c*, welches durch die Oeffnung *i* in die Flasche hineingeht. Die Flasche kann man



1¼ Fuſs hoch nehmen; sie wird auf dieselbe Weise wie der Gasbehälter gefüllt, und aus dem Rohr *l* kann man, wie aus dem Rohr *l* des kupfernen Gasbehälters, das Gas ausströmen lassen und benutzen. Mengt man chlorsaures Kali mit der Hälfte, dem Gewichte nach,



Mangansuperoxyd, Kupferoxyd oder mehreren andern Oxyden, und erhitzt das Gemenge, so fängt es gewöhnlich an einer Stelle an zu glühen, und von derselben pflanzt sich dieser Glühprocess durch die ganze Masse fort, wobei das chlorsaure Kali sich so rasch in Chlorkalium und Sauerstoffgas zersetzt, daſs man in wenig Minuten einen Gasbehälter damit füllen kann. Die Metalloxyde verändern sich dabei nicht, sie wirken als Contactsubstanzen; was man darunter versteht, werde ich späterhin weitläufig anführen. Diese Methode ist die bequemste, um sich Sauerstoff im Groſsen zu verschaffen; um einen Gasbehälter zu füllen, muſs man 3 Unzen chlorsaures Kali nehmen, und zum Füllen bedarf man kaum eine Viertelstunde.

Kupferoxyd befördert die Zerlegung.

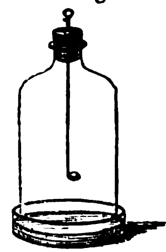
Wie man Sauerstoffgas noch aus andern Oxyden, Superoxyden und aus andern Salzen erhält, wird bei diesen Substanzen selbst angeführt werden.

Das Verbrennen im Sauerstoffgase.

10. Alle einfachen Körper, ein einziger vielleicht nur ausgenommen, das Fluor nämlich, verbinden sich mit dem Sauerstoff, einige direct, andere durch Zersetzung. Schwefel, Phosphor, Kohle, Wasserstoff und viele Metalle verbinden sich direct mit dem Sauerstoff. Damit eine solche Verbindung Statt findet, müssen diese Substanzen bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden; Eisen und Kohle bis zur Rothglühhitze; Phosphor dagegen verbindet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur mit dem Sauerstoffgase der Atmosphäre. Beim

Verbrennen der Körper in der atmosphärischen Luft werden diese einzelnen Erscheinungen zusammengestellt werden. Da nur der fünfte Theil der atmosphärischen Luft aus Sauerstoffgas besteht, so finden die Verbrennungserscheinungen viel schöner im reinem Sauerstoffgase Statt.

Legt man ein Stückchen Phosphor in einen Löffel, den man in eine Glocke mit Sauerstoff hineinhängt, und zündet den Phosphor mit einem heifsen eisernen Drahte an, so füllt sich die ganze Glocke mit einem Licht, das dem Sonnenlicht an Glanz gleicht. Angezündeter Schwefel, auf ähnliche Weise hineingebracht, brennt mit einer schönen blauen Flamme. Glimmende Kohle brennt im Sauerstoffgase mit einem glänzenden Lichte. Befestigt man unten an eine spiralförmig gewundene Uhrfeder ein Stückchen Schwamm, den man anzündet, und bringt diese Uhrfeder auf ähnliche Weise wie den Löffel in die Glocke, so brennt der Schwamm mit Flamme und entzündet die Uhrfeder, die, wenn genug Sauerstoffgas vorhanden war, vollständig verbrennt.



Füllen der Glocken mit Gas aus dem Behälter.

11. Man füllt diese Glocke aus dem Gasbehälter, indem man sie, mit Wasser gefüllt, in den oberen Cylinder des Gasbehälters über das Rohr *n* stellt. Wenn man den Hahn *m* alsdann öffnet, so fliefst das Wasser hinunter und drückt das Sauerstoffgas in dem unteren Cylinder zusammen; öffnet man nun den Hahn des Rohres *n*, so steigt das Sauerstoffgas durch dies Rohr in die Höhe und verdrängt das Wasser in der Glocke.



Verbrennen vor dem Gasbehälter.

12. Der Gasbehälter selbst läfst sich sehr bequem zu Verbrennungsversuchen anwenden. Oeffnet man den Hahn *m*, so fliefst das Wasser herunter und drückt das Sauerstoffgas im Gasbehälter zusammen; wird dann der

Hahn *l* geöffnet, so strömt das Sauerstoffgas durch die Oeffnung heraus, und eine Uhrfeder oder ein Eisendraht brennt so am schönsten. Man zündet diese Uhrfeder an, indem man das Sauerstoffgas durch eine Spirituslampe strömen läfst, welche man nachher wegnimmt.

Temperatur beim Verbrennen.

13. Phosphor bildet eine starke, leuchtende Flamme, Eisen dagegen nur einzelne, weifsglühende, schmelzende Kugeln, die eine so hohe Temperatur haben, dafs, wenn man Uhrfedern in einem Kolben mit dünnem Boden, der mit Sauerstoffgas gefüllt worden ist, verbrennt, die herunterfallenden Kugeln durch das Glas hindurch schmelzen. Die hohe Temperatur, die durch die Verbindung des Sauerstoffs mit andern Körpern hervorgebracht wird, benutzt man, um sonst unschmelzbare Substanzen zu schmelzen. Man schraubt alsdann noch eine Messing- oder Platin-Spitze *w* mit einer engen Oeffnung an *l* an, und läfst das Sauerstoffgas durch die Flamme der Spirituslampe strömen. Durch die Verbindung des Sauerstoffgases mit den brennbaren Bestandtheilen des Spiritus entsteht eine so hohe Temperatur, dafs, wenn man in die Flamme bei *h* einen Platindraht hält, dieser augenblicklich schmilzt. Eine viel höhere Temperatur erreicht man, wenn man, statt Alkohol, Aether verwendet, die höchste, wenn man das Sauerstoffgas von unten in die Mitte der Aetherflamme leitet.



Die Aetherlampe.

Durch den Boden der Lampe *a* läfst man ein Loch bohren, in welches man den Kork *u* dicht einpafst, durch den das Rohr *e* hindurch geht, welches vermittelst eines Kaut-

Kolben über der Spirituslampe, so entwickelt sich eine Gasart, die man leicht für Sauerstoff erkennt, und in dem Kolben bleibt, wenn man die Masse so lange, als sich noch Sauerstoff entwickelt, erhitzt hat, eine Verbindung von Schwefelsäure mit Manganoxydul zurück, indem nämlich das Mangansuperoxyd, das aus 100 Theilen Metall und 57,82 Theilen Sauerstoff besteht, die Hälfte seines Sauerstoffs abgeben mufste, um eine Basis zu bilden, die sich mit der Schwefelsäure verbindet. Man sieht aus diesem Beispiel, dafs ein und derselbe Körper sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff vereinigt, und zwar geschieht diese Verbindung nach einen bestimmten Gesetz.

Bestimmte Verhältnisse bei verschiedenen Oxydationsstufen

17.

Manganoxydul	besteht aus	100 Th. Metall	u.	28,91	Th. Sauerstoff.
Manganoxyd	- -	100 -	- -	43,365 -	-
Mangansuperoxyd	- -	100 -	- -	57,82 -	-
Mangansäure	- -	100 -	- -	86,73 -	-
Uebermangansäure	- -	100 -	- -	101,185 -	-

Aus diesem Beispiel sieht man, dafs das Gewicht des Sauerstoffs bei derselben Menge Metall in diesen fünf Verbindungen sich wie 2:3:4:6:7 verhält, und nach ähnlichen einfachen Verhältnissen verbindet sich der Sauerstoff auch mit den andern einfachen Körpern.

und in den Salzen.

In den Salzen findet gleichfalls zwischen dem Sauerstoff der Basis und dem Sauerstoff der Säure ein einfaches Verhältnifs Statt, welches durch das Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zu dem der übrigen Oxydationsstufen bestimmt wird; so verhält sich in den mangansauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2:6 (3:1), und in den übermangansauren wie 1:7.

Hypothese, diese Verhältnisse zu erklären.

18. Um diese bestimmten Verhältnisse zu erklären, nimmt man an, dafs die Materie aus Theilen bestehe, welche so klein sind, dafs sie mit dem Mikroskop nicht beobachtet werden können. Wenn eine Verbindung Statt findet, so ziehen sich diese Theilchen vermöge einer ihnen eigenthümlichen Kraft, der chemischen Verwandtschaftskraft, an und legen sich neben einander, und zwar ver-

bindet sich 1 Theilchen mit 1, 2, 3 u. s. w., oder 2 Theilchen mit 3, 5, 7 u. s. w. Ein Theilchen Mangan verbindet sich mit 3 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Mangansäure, 2 Theilchen Mangan mit 7 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Uebermangansäure, und 1 Theilchen Silber mit 1 Theilchen Sauerstoff, um 1 Theilchen Silberoxyd zu bilden. Verbindet sich 1 Theilchen Silberoxyd mit 1 Theilchen Mangansäure, so wird der Sauerstoff des Silberoxyds sich zu dem der Säure wie 1:3, verbindet es sich mit 1 Theilchen Uebermangansäure, wie 1 : 7 verhalten. Da man weder die Theilchen der einfachen, noch der zusammengesetzten Körper mit Instrumenten zerschneiden oder weiter theilen kann, z. B. Mangansäure nicht durch dieselben vom Silberoxyd, noch Mangan vom Sauerstoff zu trennen im Stande ist, so nennt man diese Theilchen Atome (von *α* und *τέμνειν*, schneiden).

Chemische Formeln.

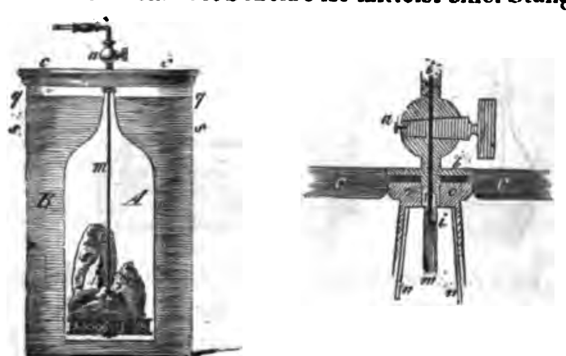
19. Um die Verhältnisse, nach welchen die Verbindungen zusammengesetzt sind, sogleich und leicht übersehen zu können, bedient man sich der chemischen Formeln, in denen der Anfangsbuchstabe des lateinischen Namens, zu dem man, wenn der Name mehrerer Körper mit demselben Buchstaben anfängt, noch den nächstfolgenden Consonant oder Vocal hinzusetzt, ein Theilchen oder ein Atom des Körpers bedeutet. Mn z. B. bedeutet Mangan, O Sauerstoff *(Oxygenium)*, Mn O Manganoxydul, Mn 3O Mangansäure, und Ag O Silberoxyd. Da Sauerstoff sehr häufig vorkommt, so gewinnt die Formel an Deutlichkeit, wenn man statt O einen Punkt über den Buchstaben setzt. $\dot{Mn}$ würde Manganoxydul, $\dddot{Mn}$ Mangansäure, $\dot{Ag}$ Silberoxyd, und $\dot{Ag}\dddot{Mn}$ mangansaures Silberoxyd bezeichnen. Die atomistische Theorie und die Bezeichnungsmethode werden späterhin sehr weitläufig abgehandelt werden.

die Höhe und verdrängt das Wasser. Hat man auf diese Weise 3 bis 4 Cylinder mit Gas gefüllt erhalten, und untersucht die folgenden, so findet man, dafs das Gas was sich entwickelt, farblos ist, wie atmosphärische Luft, dafs es sich aber entzünden läfst und brennt. Nimmt man das Glasrohr aus der Wanne heraus und entzündet das sich entwickelnde Gas an der Oeffnung des Rohres, so brennt es mit einer wenig leuchtenden Flamme, und wenn man einen trocknen Cylinder über die Flamme hält, so beschlägt er sogleich. Die Gasart, welche sich entwickelt, verbindet sich nämlich wieder beim Verbrennen mit dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft, und bildet Wasser.

Eigenschaften des Wasserstoffgases.

Apparat, in welchem man gröfsere

21. Um fortdauernd Wasserstoffgas vorräthig zu halten, sei es, um Gefäfse zu füllen, oder einen Strom desselben zu benutzen, wendet man einen Apparat an, aus dem man sogleich Wasserstoff ausströmen lassen kann und in welchem das verbrauchte Gas sehr bald wieder erneuert wird. Zinkblöcke legt man auf die Scheibe *k*, welche ringsum mit einem Geflechte umgeben ist, damit sie nicht herunterfallen. Die Scheibe ist mittelst einer Stange *m*



an den untern Theil des Hahnes *a* befestigt, mit welchem dieser in die Kappe *oo* eingeschroben ist. In diese ist zugleich der Tubulus *nn* der Glocke *A* luftdicht eingekittet ist. Stange, Scheibe und Geflecht bestehen aus Messing. Indem man den Hahn öffnet, füllt man das Gefäfs mit so viel Wasser, welches ungefähr 20 p. C. Schwefelsäure enthält,

dafs es bis in den Hals der Glocke hineinsteigt, und verschliefst dann den Hahn; hierauf öffnet man ihn noch etwa ein- oder zweimal, um die im Halse zurückgebliebene atmosphärische Luft ausströmen zu lassen. An das gebogene Rohr des Hahnes befestigt man Entbindungsröhren oder andere Leitungsröhren, um das Wasserstoffgas, welches durch den Canal *ii* beim Oeffnen des Hahnes ausströmt, zu benutzen. Vermittelst der Platte *b* des Hahnes und der Kappe *o* ist dieser Apparat in dem Brett *cc* befestigt.

und in welchem man kleinere Mengen Wasserstoffgas vorräthig hat.

22. Für kleinere Mengen Wasserstoff wendet man am zweckmäfsigsten ein Glasrohr *a* an, welches einen Durchmesser von 1½ Zoll hat und 10 Zoll lang ist; an dieses ist das engere Rohr *d*, welches einen Durchmesser von 2 Lin. und ebenfalls eine Länge von 10 Zoll hat, angeblasen. Der untere Theil des Rohres *a* ist so zusammengezogen, dafs die Oeffnung desselben nur ½ Zoll beträgt; er mufs etwas stark im Glase sein, damit er nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zinkstücke mit einem Kupfer- oder Messingdrahte unten umwickelt, hineingeschoben; den Draht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dafs das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr *d* verbindet man mittelst eines Kautschuckrohrs mit einem messingenen Rohr, das mit einem Hahne versehen ist. Ein Theil dieses messingenen Rohres geht in das Glasrohr *d* hinein, damit dieser Theil des Apparates bei der Beweglichkeit des Kautschuckrohrs eine gewisse Festigkeit erhält. Dicht am Hahn ist das Messingrohr genau so dick, wie das Glasrohr, damit das Kautschuckrohr gut luftdicht schliefst. Auf der andern Seite des Hahnes ist ein kleines Rohr rechtwinklig angeschroben, dessen Ende mit einem Entwickelungsrohr und den nöthigen Reinigungsapparaten verbun-

den ist. Das Rohr *a* stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als doppelt so hoch wie dasselbe ist und giefst, indem man den Hahn öffnet, so viel verdünnte Schwefelsäure in den Cylinder, bis sie etwas in das enge Rohr *d* hineinsteigt. Im Uebrigen benutzt man den Apparat wie den vorhergehenden.

Vollkommen reines Wasserstoffgas erhält man, wenn man schwefel- und arsenikfreies Zink anwendet, welches man bisweilen im Handel erhält, sonst sich durch Destillation verschaffen mufs (s. Bd. II, Zink). Von Arsenik und Schwefelwasserstoff kann man das Gas auch reinigen, wenn man es zuerst durch ein glühendes, dann durch ein Rohr leitet, worin Leinwand, mit Quecksilberchlorid getränkt, sich befindet, und endlich durch ein Rohr mit Kali.

Brennbare Körper verlöschen im Wasserstoffgase.

23. Füllt man eine Glocke mit Wasserstoffgas, hält sie, nachdem man sie mit einer Glasplatte verschlossen hat, in die Höhe, und steckt von unten, indem man die Glasplatte wegnimmt, ein brennendes Licht hinein, so wird dieses, wenn Wasserstoffgas und atmosphärische Luft sich etwas gemengt haben, das Wasserstoffgas unten mit Detonation entzünden, in der Glocke aber sogleich verlöschen.

Schwaches Licht und hohe Temratur der Wasserstoffflamme.

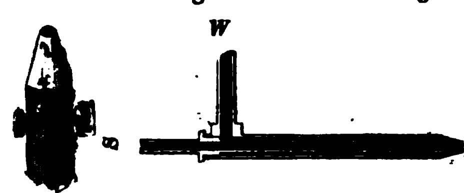
24. Obgleich die Wasserstoffflamme nur wenig leuchtet, so ist sie doch sehr heifs, denn man kann durch keine andere chemische Verbindung sich eine so hohe Temperatur verschaffen, als durch die Verbrennung des Wasserstoffs. Wenn man Sauerstoffgas durch eine Wasserstoffflamme strömen läfst, so schmelzen in der Spitze der Flamme die Substanzen, welche am schwersten schmelzbar sind, z. B. Thonerde, Kieselerde und Platin, mit Leichtigkeit. Man kann diesen Versuch



gerade so wie mit der Spirituslampe vor dem Gasbehälter anstellen, indem man dem Rohre, was zur Entwickelung des Wasserstoffs angewandt wird, noch eine Krümmung nach oben giebt.

Das Knallgasgebläse.

25. Die höchste Temperatur, welche man durch einen Verbrennungsprocefs erreichen kann, erhält man, wenn man Wasserstoffgas und Sauerstoffgas mit einander gemengt verbrennen läfst. Man verbindet das Rohr *W* mit dem Hahn des Wasserstoff-Behälters, das Rohr *S* mit dem des Sauerstoffbehälters.



Der Hahn zum Knallgasgebläse.

Aus der Mitte der Spitze strömt das Sauerstoffgas, und rund um dasselbe das Wasserstoffgas aus; durch 3 Schrauben, die an das innere Rohr drücken, wird dessen Ende rund herum von dem des äufsern in gleichem Abstand erhalten. Zuerst läfst man Wasserstoffgas ausströmen, zündet es an, und dann öffnet man allmählig den Hahn des Sauerstoffbehälters; in dem Verhältnifs, wie Sauerstoff zuströmt, wird die grofse Wasserstoffflamme kleiner. Am kleinsten ist sie, wenn auf 2 Maafs Wasserstoffgas 1 Maafs Sauerstoffgas ausströmt; bei einer gröfseren Menge Sauerstoff wird sie wiederum gröfser. In die kleine Flamme hält man entweder die Gegenstände, welche man erhitzen will, vermittelst einer Platinzange, oder man legt sie auf Graphit. Am ausgezeichnetsten sind die Lichterscheinungen, welche man hervorbringt, wenn man Kalk oder andere Körper, die mit einem intensiv weifsen Lichte leuchten, in diese Flamme hält.

Detonation bei den chemischen Verbindungen.

26. Mengt man 2 Maafs Wasserstoffgas mit 5 Maafs atmosphärischer Luft, und zündet das Gemenge an, so entsteht ein heftiger Knall, eine Detonation, die durch das Verbrennen des Wasserstoffs hervorgebracht wird. Das Stickstoffgas der atmosphärischen Luft trägt nichts

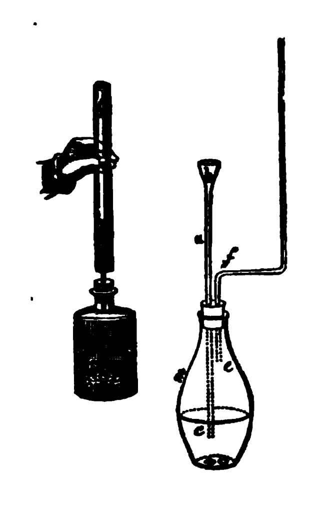
zum Verbrennen bei; wendet man daher, statt 5 Maafs atmosphärischer Luft, 1 Maafs Sauerstoffgas an, so ist die Detonation weit heftiger. Bei einer grofsen Anzahl von chemischen Verbindungen und Zersetzungen findet eine solche Detonation Statt; die Erklärung derselben ist daher von Interesse. Nimmt man ein Pennal oder eine Dose, deren Deckel gut schliefst, und zieht den Deckel sehr schnell herunter, so bemerkt man eine ähnliche schwache Detonation; zieht man ihn langsam herunter, so bemerkt man sie nicht. Zieht man den Deckel schnell herunter, so wird die atmosphärische Luft, die inwendig in der Dose ist, ausgedehnt, und die äufsere Luft kann nicht in den verdünnten Luftraum zwischen dem Deckel und der Dose hineindringen, in dem Augenblick aber, wenn der Deckel vollständig abgezogen wird, stürzt sie hinein; das schnelle Zusammenstürzen der Luft bewirkt den Laut. Durch die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, die beide gasförmig sind, wird Wasser erzeugt, das zuerst eine sehr hohe Temperatur hat, durch die umgebende kalte atmosphärische Luft aber schnell zu tropfbar-flüssigem Wasser erkaltet wird. Das tropfbar-flüssige Wasser nimmt einen mehr als tausendfach kleineren Raum als der heifse Wasserdampf ein, und das plötzliche Zusammenfallen der atmosphärischen Luft bewirkt die Detonation, wie bei der Dose, nur stärker. Ja sogar der Donner ist, nur im Grofsen, etwas ganz ähnliches; bei der elektrischen Entladung der Wolken wird die atmosphärische Luft plötzlich zusammengedrückt, und gleich darauf dehnt sie sich wieder aus. Durch dieses Zusammendrücken und das gleich darauf folgende Ausdehnen entsteht der Donner.

Wodurch entsteht die Detonation?

Chemische Harmonica.

27. Man kann durch schnell auf einander folgende Detonationen einen musikalischen Ton hervorbringen. In einem Rohre, z. B. einem Glasrohre von 2 Fufs Länge, wird die Luft in Schwingungen versetzt, wenn durch irgend einen Körper eine schnelle Bewegung derselben an dem einen Ende hervorgebracht wird; so wird z. B. durch

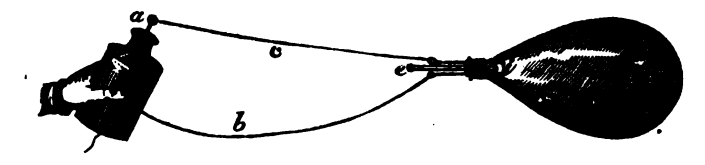
die Zinken einer gewöhnlichen Gabel oder einer Stimmgabel, die ungefähr 500 Schwingungen in der Secunde macht, der Grundton in dem Rohre hervorgebracht. Man kann, wie mit der Stimmgabel, die Luft gleichfalls durch eine Wasserstoffflamme zum Tönen bringen. Läfst man Wasserstoffgas aus einer gewöhnlichen Entbindungsflasche mit einem rechtwinklicht nach oben gebogenen Rohr oder aus einer Flasche *a* ausströmen und zündet es an, nachdem man es so lange sich hat entwickeln lassen, bis alle atmosphärische Luft aus dem Gefäfse entfernt ist, so mufs man abwarten, indem man zu wiederholten Malen ein offenes Glasrohr *b* über die Flamme hält, bis die Flamme sich bis zu einem bestimmten Punkt vermindert hat; dann hört man einen Ton, und zugleich bemerkt man eine Verlängerung der Flamme und eine zitternde Bewegung derselben. Die Verbrennung geschieht dann so, dafs durch den regulirten Luftstrom kleine Antheile Wasserstoffgas sich mit der atmosphärischen Luft mengen und detoniren, und wieder mengen und detoniren; auf diese Weise wird ein plötzliches Ausdehnen und Zusammenfallen der atmosphärischen Luft hervorgebracht. Nähert sich die Anzahl der kleinen Detonationen, die in einer Secunde Statt finden, der Anzahl von Schwingungen, die die Luftsäule im Glasrohre in einer Secunde macht, so erhält man den Grundton der Luftsäule; beträgt sie ungefähr zwei Mal so viel, so erhält man die nächst höhere Octave.



Entzündung durch den elektrischen Funken.

28. Der elektrische Funke entzündet, eben so wie ein brennender Holzspahn, ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, und da diese Entzündung in einem verschlossenen Raum Statt finden kann, so giebt dies zu mannigfaltigen Versuchen Gelegenheit.

Man kann das Rohr, worin man das Gemenge macht, wie eine Pistole oder ein Kanon fassen lassen. Inwendig in dem Rohre stehen zwei Drähte mit ihren Spitzen *a* einander gegenüber, die aufserhalb des Rohres kleine Knöpfe *b* haben. Aus dem Entbindungsrohre des Wasserstoffgasapparates, über welches man das Rohr hält, läfst man etwas Wasserstoffgas in dasselbe hineinsteigen, und verschliefst es dann mit einem Kork *c*. Hält man den Finger an den einen Knopf, und nähert den andern dem Deckel eines Elektrophors, oder dem Conductor einer Elektrisirmaschine, so springt der elektrische Funke von einer Spitze *a* zur andern über, und entzündet das Gemenge. Die Verbindung findet mit starker Explosion Statt und der Kork wird fortgeworfen. Unterrichtender ist folgender Versuch: Eine sehr grofse Blase füllt man mit 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas, indem man das Glasrohr *e*, nachdem die atmosphärische Luft aus der Blase ausgedrückt worden ist, durch ein Kautschuckrohr mit dem Hahn *l* der Gasbehälter verbindet;

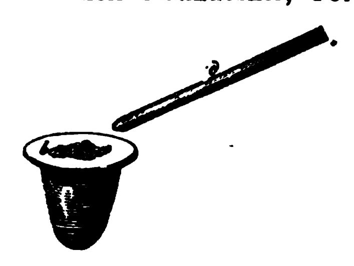


nach dem Glasrohre *g* der Gasbehälter (s. oben §. 7.) bestimmt man das richtige Verhältnifs der Gasarten, die man in die Blase hineintreten läfst. Aufser dem Glasrohre *e*, das nach dem Füllen mit Wachs verkittet wird, gehen noch zwei Drähte durch den Kork, deren Spitzen

in der Blase umgebogen sind und einander ganz nahe gegenüber stehen. Aufserhalb stehen diese Drähte mit zwei andern Drähten c und b in Verbindung, denen man eine bedeutende Länge, etwa von 20 bis 30 Fufs, giebt. Verbindet man nun den Draht b mit der äufseren Belegung einer geladenen Leidener Flasche, so springt, wenn man den Draht c mit dem Knopfe a der Flasche berührt, der elektrische Funke bei i über und entzündet das Gasgemenge, die Blase wird zersprengt, und man sieht eine grofse Feuermasse.

Entzündung des Wasserstoffgases durch fein vertheiltes Platin.

27. Nicht allein ein brennender Holzspahn oder der elektrische Funke entzünden ein Gemenge aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, sondern auch ein glimmender Holzspahn, ein Platindraht bis 50° erwärmt, Platinblech, kalter Platinschwamm (metallisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande) bewirken dieses. Wenn man auf einen Platindeckel, Porcellandeckel, oder auf irgend eine andere Platte b, die man, wenn sie auf einem Tiegel a liegt, bequem bewegen kann, Platinschwamm legt und darauf Wasserstoffgas durch ein Glasrohr d strömen läfst, so fängt durch die Hitze, die sich bei der

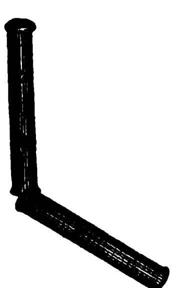


Verbindung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgase der atmosphärischen Luft entwickelt, das Platin zuerst an zu glühen, und entzündet dann das Wasserstoffgas. Diese Eigenschaft, sich leicht, durch Berührung (Contact) mit andern Körpern, mit Sauerstoff zu verbinden, ist besonders beim Wasserstoff ausgezeichnet, obgleich andere brennbare Gasarten sie gleichfalls besitzen. Im Allgemeinen verbindet sich jeder fein vertheilte metallische Körper sehr leicht mit dem Sauerstoff, oder befördert, wenn er zu den edlen Metallen gehört, die Verbindung des Sauerstoffs mit brennbaren Gasen. Ich werde beim Verbrennen der Körper in der Luft, und insbesondere

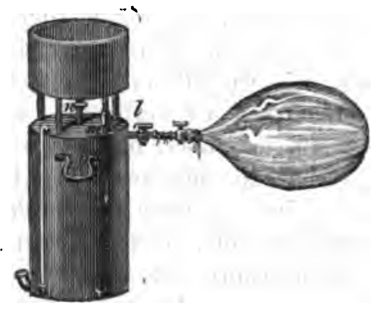
bei der Lehre von den Contactsubstanzen, auf diese Erscheinung weitläufig zurückkommen.

Leichtigkeit des Wasserstoffgases.

30. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, und stellt ihn nur einen Augenblick unbedeckt hin, so ist das Gas, was er enthält, nicht mehr entzündbar, das Wasserstoffgas entweicht sogleich; hält man dagegen den Cylinder mit der Oeffnung nach unten, so bleibt das Gas weit länger darin zurück. Füllt man eine tubulirte Glocke mit Wasserstoffgas, und nimmt, nachdem man sie aus der Gaswanne auf einer Glasplatte herausgehoben hat, die Glasplatte und den Stöpsel des Tubulus zugleich weg, so bildet sich, wenn man sogleich einen angezündeten Holzspahn über den Tubulus hält, eine grofse Flamme. Kehrt man einen mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder *b* so um, dafs über seiner Oeffnung ein anderer Cylinder *a* sich befindet, und zieht die Glasplatte, womit der Cylinder *b* verschlossen war, weg, so wird gleich nacher das Gas, welches der Cylinder *a* enthält, sich entzünden lassen; das Wasserstoffgas ist also in die Höhe gestiegen.



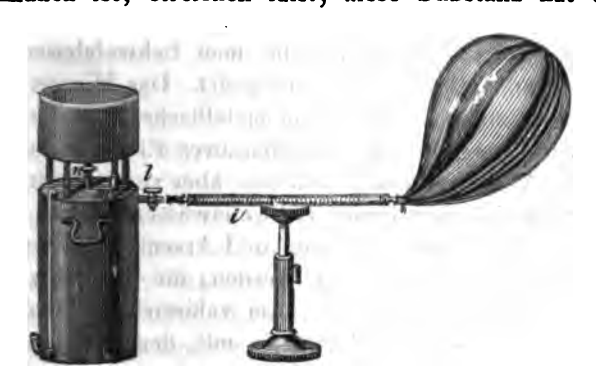
Alle diese Versuche zeigen, dafs das Wasserstoffgas sehr viel leichter als die atmosphärische Luft ist. Besser sieht man dies noch, wenn man eine Blase mit Wasserstoffgas füllt. An eine gut getrocknete Blase wird ein Hahn fest angebunden, welcher, nachdem man die atmosphärische Luft aus der Blase herausgedrückt hat, durch ein Kautschuckrohr mit dem Hahn *l* des Gasbehälters verbunden wird. Oeffnet man beide Hähne und den Hahn *m*, so fliefst durch diesen das Wasser aus dem oberen kupfer-



nen Cylinder in den unteren, und das zusammengedrückte Gas im Gasbehälter strömt dann durch den Hahn *l* in die Blase; ist die Blase gefüllt, so verschliefst man die Hähne und macht das Kautschuckrohr vom Hahn *l* los. An das Kautschuckrohr kann man nun ein Glasrohr befestigen. Taucht man die Spitze dieses Glasrohres in Seifenschaum, so bleibt ein wenig im Glasrohre davon zurück; drückt man dann die Blase, so erhält man Seifenblasen, die mit Wasserstoffgas gefüllt sind und schnell in die Höhe steigen. Wenn man auf ähnliche Weise die Blase mit einem Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, mengt, so steigen die Seifenblasen gleichfalls noch in die Höhe, können mit einem Licte entzündet werden und detoniren.

Der Luftballon.

31. Das Wasserstoffgas ist ungefähr $14\frac{1}{2}$ Mal leichter, als die atmosphärische Luft. Ein Ballon von Goldschlägerhaut, mit Wasserstoffgas gefüllt, steigt schon in die Höhe, wenn er nur einen Durchmesser von 6 Zoll hat; er wiegt dann ungefähr 35 bis 36 Gran, und das Wasserstoffgas, was hineingeht, ungefähr 5 Gran, also Ballon und Wasserstoffgas zusammengenommen wiegen 40 bis 41 Gran. Man füllt den Ballon fast eben so wie die Blase, nur mit dem Unterschiede, dafs man das Gas erst durch ein Rohr, in welchem Chlorcalcium befindlich ist, streichen läfst; diese Substanz hat eine



grofse Verwandtschaft zum Wasser, so dafs sie, in

Berührung mit feuchten Gasarten, diese sehr schnell austrocknet. Mit dem Hahn *l* bringt man ein Rohr mit Chlorcalcium *i* in Verbindung, und daran befestigt man mit einem sehr dünnen seidenen Faden den Ballon; ist der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt, so bindet man ihn mit diesem Faden zu und läfst ihn steigen. Das Wasserstoffgas, welches man zu solchen Versuchen verwendet, ist gewöhnlich unrein und nicht mehr als 10 Mal leichter als atmosphärische Luft; also würde die atmosphärische Luft, die denselben Raum wie der Ballon einnimmt, 50 Gran wiegen, daher 9 bis 10 Gran schwerer sein, als das Wasserstoffgas und der Ballon zusammengenommen. Macht man den Ballon aus Postpapier, so mufs er etwas gröfser sein. Zur Luftschiffahrt wendet man einen Ballon aus Taffet an, der mit einem Firnifs überzogen wird. In einen Ballon von 20 Fufs Durchmesser gehen ungefähr 4000 Cubik-Fufs Wasserstoffgas hinein; aufser dem Taffet trägt er noch 255 Pfund. Ein Ballon, dessen Durchmesser 30 Fufs beträgt und der daher ungefähr 14000 Cubik-Fufs Gas aufnehmen kann, trägt 928 Pfund.

Verbindungen des Wasserstoffs.

32. Nur mit wenigen einfachen Körpern verbindet sich der Wasserstoff; mit einigen direct, z. B. mit dem Sauerstoff und dem Chlor, wenn man ein Gemenge dieser Körper mit Wasserstoffgas entzündet; mit andern durch Zersetzung von schon gebildeten Verbindungen, z. B. mit dem Schwefel, wenn man Schwefeleisen mit Wasser und Schwefelsäure übergiefst. Das Wasser wird eben so zersetzt, als wenn man metallisches Eisen genommen hätte, indem sich schwefelsaures Eisenoxydul bildet; der Wasserstoff des Wassers aber vereinigt sich mit dem Schwefel und bildet Schwefelwasserstoffgas. Nur drei Metalle: Tellur, Antimon und Arsenik, können mit dem Wasserstoff verbunden werden; die übrigen zeigen keine Verwandtschaft dazu. Am zahlreichsten sind die Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Kohlenstoff;

außerdem findet sich der Wasserstoff in fast allen thierischen und vegetabilischen Substanzen.

Sauerstoff und Wasserstoff.

1. Wasser.

Sauerstoff und Wasserstoff sind gasförmig; der durch ihre Verbindung entstehende Körper ist dagegen tropfbarflüssiges Wasser, das einen Raum einnimmt, der weniger als ein Zweitausendtheil von dem Raum beträgt, den beide Gasarten vor ihrer Vereinigung einnahmen. Mengt man daher beide Gasarten in einem durch Quecksilber abgesperrten Gefäfs in dem Verhältnifs, in welchem sie Wasser bilden, und entzündet das Gemenge, so werden die Gasarten verschwinden, und das Quecksilber wird das ganze Rohr füllen, bis auf den kleinen Raum, den das gebildete Wasser einnimmt.

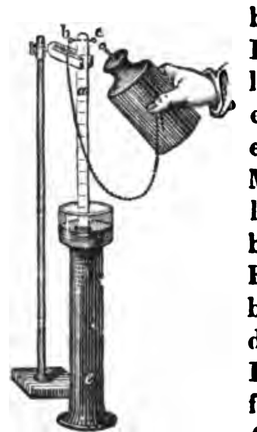
Eintheilung eines Glasrohres dem Inhalte nach.

31. Um dies Verhältnifs auszumitteln, wendet man ein starkes Glasrohr *a* (pag. 30.) an, dessen Inhalt man in gleiche Theile theilt. Diese Eintheilung geschieht vermittelst eines Maafses, wozu man ein kleines Glasrohr anwenden kann, das an einem Ende zugeblasen und am andern Ende matt abgeschliffen ist. Man füllt dieses Maafs mit Quecksilber, und streicht das überflüssig zugesetzte mit einer mattgeschliffenen Glasplatte ab; dies Maafs dient als Einheit. Soll diese Einheit ein Cubik-Zoll oder Cubik-Centimeter sein, so schleift man das Glasrohr so weit ab, bis eine Quantität Quecksilber hineingeht, die dem Gewichte eines Cubik-Zolls oder Cubik-Centimeters Quecksilber entspricht. Das starke Glasrohr füllt man nun vermittelst dieses Maafses mit Quecksilber, und bemerkt bei jedem Maafse, das man hineingiefst, den Stand des Quecksilbers entweder mit einem Diamanten, oder man überzieht die eine Seite des Rohres mit einer dünnen Schicht von Wachs oder Kupferstecherfirnifs, worauf man den Stand des Queck-

silbers vermittelt einer Stahlspitze mit einem so tiefen Strich angiebt, dafs das Glas entblöfst wird. Die Schicht überpinselt man nachher mit einer Auflösung von Flufsspathsäure in Wasser, wodurch, wie ich späterhin anführen werde, der Strich in's Glas eingeätzt wird; das Glas reinigt man alsdann von der aufgetragenen Masse.

1 Maafs Sauerstoffgas verbindet sich mit 2 Maafs Wasserstoffgas.

34. In das Glasrohr *a* mufs man nun, indem man es durch Quecksilber absperrt, das Gasgemenge hineinbringen. Zur Entzündung giebt es zwei Methoden: man kann den elektrischen Funken anwenden, und dies ist die beste Methode, oder Platinschwamm. Um den elektrischen Funken zur Entzündung anzuwenden, werden oben in's Glasrohr einander gegenüber zwei Löcher gebohrt, in welche Drähte von Platin oder von Eisen *bc* fest eingekittet oder eingeschmolzen werden; die Spitzen der Drähte müssen inwendig im Glasrohre ein wenig von einander entfernt stehen. Bringt man an dem einen Draht *b* eine kleine Kette, oder irgend einen metallischen Leiter an, um den Draht mit der Erde zu verbinden, und berührt das äufsere Ende des andern Drahtes *c* mit dem Deckel eines geladenen Elektrophors, so springt der elektrische Funke von der Spitze des einen Drahts zu der des andern über. Man kann eben so gut dazu eine geladene Leidener Flasche anwenden; bringt man die äufsere Belegung der Flasche mit dem einen Draht in Verbindung, und berührt alsdann mit dem Knopfe der Flasche den andern Draht, so springt der Funke gleichfalls bei den Spitzen im Innern des Glasrohres über.



Um diesen Versuch genau anzustellen, füllt man das getheilte Glasrohr zuerst mit Quecksilber, und stellt es in ein Gefäfs mit Quecksilber; dann läfst man Sauerstoffgas, das aus chlorsaurem Kali dargestellt wird, hineintre-

ten, und bestimmt genau die Menge dem Maafse nach, indem das Rohr so tief in das Quecksilber hineingetaucht wird, bis das Quecksilber im Glasrohre und im Gefäfse gleichen Stand hat. Hierauf stellt man es wieder höher, läfst reines Wasserstoffgas hinzutreten, und bestimmt dessen Menge eben so, wie die des Sauerstoffgases. Nimmt man bei einem Versuch etwas mehr Sauerstoffgas, als 1 Maafs auf 2 Maafs Wasserstoffgas, so wird man finden, dafs nach der Entzündung durch den elektrischen Funken etwas Sauerstoff zurückbleibt, und gerade so viel, als man zu viel angewandt hatte; nimmt man etwas mehr Wasserstoffgas, so bleibt nach dem Verbrennen gerade so viel Wasserstoffgas zurück, als man mehr als 2 Maafs angewandt hatte.

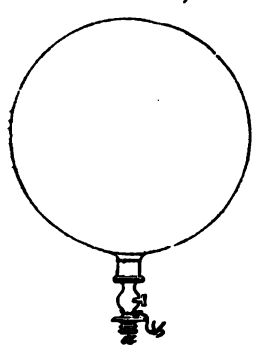
Es folgt aus diesem Versuche, den man mit der gröfsten Genauigkeit anstellen kann, dafs Wasserstoffgas und Sauerstoffgas sich genau in dem Verhältnisse wie 2 Maafs zu 1 Maafs verbinden, um Wasser zu bilden. Alle gasförmigen Körper verbinden sich unter einander nach ähnlichen einfachen Verhältnissen in Maafsen.

Statt des elektrischen Funkens kann man sich auch des Platinschwamms bedienen, um in dem mit Quecksilber gesperrten Glasrohre ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasser zu verbinden. Wenn man 1 Theil Platinschwamm mit 4 Theilen Thon mengt und zu einer Kugel formt, die man vor der Anwendung ausglüht, so geht die Verbindung des Wasserstoffgases und Sauerstoffgases, nachdem man die Kugel in das Gemenge hat hinaufsteigen lassen, allmählig vor sich. Hat man in der Kugel einen Platindraht eingeknetet, so kann man daran einen feinen ausgeglühten eisernen Draht befestigen, und die Kugel, nachdem die Verbindung Statt gefunden hat, aus dem Glasrohre wieder herausnehmen.

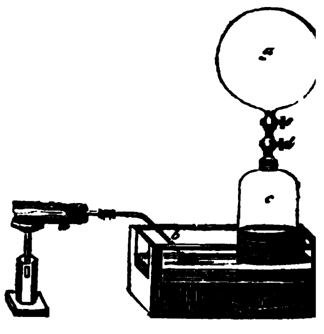
Bestimmung des spec. Gew. von Gasarten.

33. Wenn man die Zusammensetzung chemischer Verbindungen dem Maafse nach kennt, so kann man, wenn man das spec. Gewicht der Gasarten, die darin mit

einander verbunden sind, kennt, die Zusammensetz
dem Gewichte nach berechnen. Unter dem specifisc
Gewichte einer Gasart versteht man das Gewicht die
Gasart im Vergeiche mit dem Gewichte der atmosph
schen Luft, wenn die Gasart und die atmosphärische L
einen gleich grofsen Raum einnehmen, und das Gewi
der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen wi
Das specifische Gewicht einer Gasart bestimmt man,
dem man, wie ich im physikalischen Theile dieses Le
buchs weitläufiger anführen werde, dieselbe Glaskugel
wasserfreier Luft gefüllt, luftleer und mit der Gasart gef
abwägt. Man wendet dazu eine Kugel von ungefähr 5
C. Z. Inhalt an, schraubt sie auf die Luftpumpe, pum
sie leer, und läfst alsdann, nac
dem man die Schraube *a* mit
nem Rohr mit Chlorcalcium ve
bunden hat, langsam atmosphä
sche Luft einströmen, welcher d
Chlorcalcium das darin enth
tene Wassergas, womit es si
verbindet, entzieht. Die Kug
wägt man, pumpt sie darauf a
und bestimmt das Gewicht d
ausgepumpten Luft. Die Gasa



läfst man in eine Glocke *c*
treten, in welche man mit
einer Handpumpe Queck-
silber, bis sie vollständig
gefüllt war, hinaufgezogen
hatte. Das Gas läfst man
durch ein Rohr mit Chlor-
calcium gehen, legt in die
Glocke *c* noch Chlorcalcium,
und wenn die Gasart von
Säuren zu reinigen ist, Kali
hinein. In dem Verhältnifs, wie das Gas in die Glock
tritt, öffnet man von Zeit zu Zeit den Hahn der Kugel



und den der Glocke, bis das Niveau des Quecksilbers außer- und innerhalb der Glocke dasselbe ist. Was die mit dem Gas gefüllte Kugel mehr wiegt, als die ausgepumpte, ist das Gewicht des Gases, welches in den Raum der ausgepumpten Luft hineingetreten ist. Das Gewicht der Luft verhält sich zum Gewicht des Sauerstoffs und des Wasserstoffs, welche denselben Raum einnehmen, wie 1:1,1057:0,0691; dieses Verhältnifs nennt man also das specifische Gewicht des Sauerstoff- und Wasserstoffgases. Den Inhalt der Kugel findet man, wenn man sie mit Wasser füllt und wägt, und zwar, wenn man das Gewicht des Wassers mit $1\frac{2}{9}$ dividirt, in Cubik-Zollen, denn 1 Cubik-Zoll Wasser wiegt bei $18\frac{3}{4}$° $1\frac{2}{9}$ Loth. Hat man bestimmt, wie viel von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff in die Glocke hineingeht, so kann man daraus das Gewicht eines Cubik-Zolls derselben berechnen. Ein Cubik-Zoll Luft wiegt bei 0° 0,381 Gran und 1 Cubik-Zoll Sauerstoff 0,4213 Gran, nach den allgemein eingeführten französischen Gewichten wiegt 1 Cub.-Centimeter Wasser bei 4,1° 1 Gramm, also 1 Cub.-Cent. Luft 0,0012987 und 1 Cubik-Centimeter Sauerstoffgas 0,001436 Gramm.

Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach.

34. Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases beträgt 0,0691, das des Sauerstoffgases 1,1057. Nun verbinden sich 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas zu Wasser. Also verbinden sich, dem Gewichte nach, 2.0,0691 = 0,1382 Wasserstoff mit 1,1057 Sauerstoff und bilden 1,2439 Wasser; in 100 Theilen Wasser sind daher enthalten:

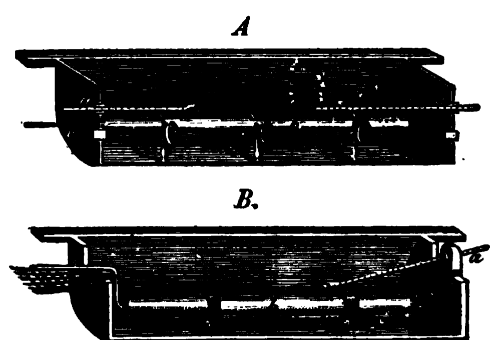
88,89 Sauerstoff,
11,11 Wasserstoff,

denn 1,2439 : 1,1057 : : 100 : 88,89.

Bestimmung des spec. Gew. der Dämpfe.

35. Das spec. Gewicht von Dämpfen, d. h. von gasförmigen Substanzen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur fest oder flüssig, und bei erhöhter gasförmig sind, bestimmt man, indem man in ein weites Glasrohr

von dem festen oder flüssigen Körper ungefähr 30 Mal mehr hineinbringt, als davon hineingeht, wenn er Gasform angenommen hat, und das Glasrohr zuschmilzt, nachdem



man es in kochendem Wasser *A*, oder in einer leicht schmelzbaren Metallmischung *B*, oder in erhitzter Luft erhitzt hat, bis alle Luft und das, was von der Substanz im Ueberschufs zugesetzt worden, aus dem Rohre ausgetrieben ist, welches alsdann nur mit dem Dampfe gefüllt ist. Wenn man die Temperatur, wobei man das Rohr zuschmilzt, das Gewicht des zugeschmolzenen Rohres mit der Substanz und das Gewicht des mit trockner Luft und des mit Wasser gefüllten Rohres bestimmt hat, so berechnet man daraus, wie viel Luft bei der Temperatur, bei welcher man das Rohr zuschmilzt, und wie viel von dem Dampfe nach dem Zuschmelzen in dem Rohre enthalten war. Ich werde in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuchs weitläufiger anführen wie man das spec. Gewicht der Gasarten und der Dämpfe findet.

Das spec. Gewicht des Wasserdampfes hat man zu 0,6235 gefunden. Aus dieser Bestimmung folgt, dafs 1 Maafs Wassergas aus 1 Maafs Wasserstoffgas (= 0,0691) und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas (= 0,55285) besteht und darnach berechnet würde das spec. Gewicht des Wasserdampfs 0,62195 betragen, was mit der Beobachtung so genau als man es bei der angeführten Methode erreichen kann, übereinstimmt. 100 Th. Sauerstoff verbinden sich also

Atomgewicht des Wasserstoffs.

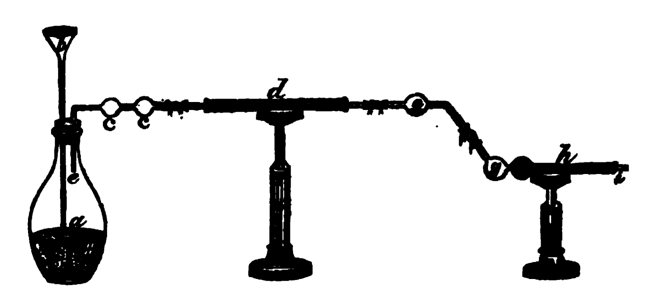
mit 12,5 Th. Wasserstoff und geht man von der Voraussetzung aus, dafs in 1 Maafs Sauerstoffgas eben so viel Atome enthalten sind als in 1 Maafs Wasserstoffgas, so ist H=6,25 und 1 Atom Wasser besteht aus O+2H. Die Formeln können jedoch die Zusammensetzung der Körper ohne irgend eine Rücksicht auf die atomistische Hypothese angeben, indem durch sie blofs das Gewichtsverhältnifs bezeichnet wird, in welchen die Körper sich verbinden; diese Gewichtsverhältnisse nennt man Aequivalente. Für eine solche Bestimmung würde es zweckmässiger sein, wenn das Zeichen für Wasserstoff, H, gleich 12,5 wäre, weil dies das gewöhnliche Verbindungsverhältnifs desselben ist, und dann würde das Wasser aus O+H bestehen. Da aber theils die Annahme von 2 Atomen Wasserstoff im Wasser und ähnliche Annahmen von 2 Atomen beim Chlor, Brom, Jod u. s. w. durch viele Gründe gerechfertigt sind, theils in den verbreitetsten chemischen Schriften angenommen worden; so ist es am besten bei den Körpern, wo solche Verhältnisse vorkommen, mit einem Strich durch das Zeichen anzugeben, dafs damit 2 Atome bezeichnet sind. Die Formel für das Wasser würde also sein: $\dot{\bar{\mathrm{H}}}$; und auf diese Weise werden also die Zeichen, unabhängig von der atomistischen Hypothese, das Gewichtsverhältnifs, in welchem die Körper sich verbinden, aufserdem aber auch noch das Verhältnifs nach der atomistischen Theorie angeben.

Aequivalente.

Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoffgas.

36. Eine ganz andere Methode giebt genau dasselbe Verhältnifs für die Zusammensetzung des Wassers. Verschiedene Metalloxyde nämlich werden durch Wasserstoff zersetzt, wenn man sie etwas damit erhitzt, z. B. Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd und mehrere andere. Aus dem Gewichtsverlust, den das Metalloxyd erleidet, und dem Gewicht des gebildeten Wassers kann man die Zusammensetzung des Wassers finden. In einer Flasche *a* entwickelt man nach der bekannten Weise langsam Wasserstoffgas. Da gewöhnlich damit etwas Wasser-

dampf gemengt ist, so hat das Rohr *e* zwei Kugeln *cc*, worin das Wasser, welches sich verdichtet, zurückbleibt. Der Wasserdampf, der sich dort nicht zu Wasser verdichtet, wird in dem Rohre *d*, worin sich Chlorcalcium befindet, welches eine grofse Verwandtschaft zum Wasser hat, dem Wasserstoffgase vollständig entzogen, so dafs es ganz trocken in die Kugel *e* kömmt. In dieser Kugel befindet sich ein Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd; wird dieses mit einer Spirituslampe, nachdem sich der Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt hat, nur etwas erwärmt, so fängt es an zu glühen, indem der Sauerstoff desselben mit Wasserstoff zu Wasser sich verbindet,



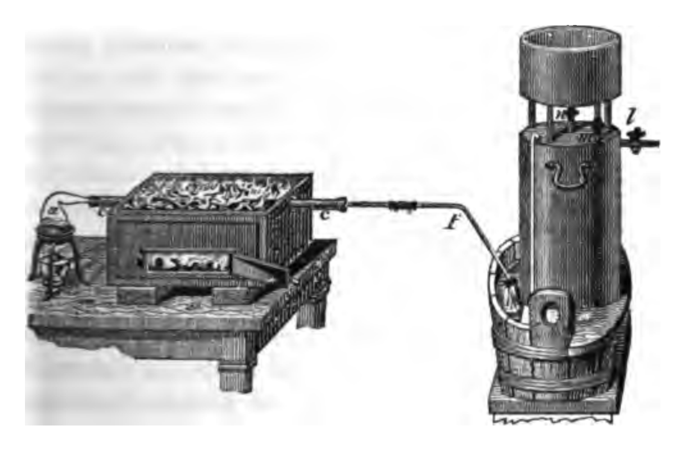
wodurch die hohe Temperatur erzeugt wird. Das gebildete Wasser tritt durch das in eine Spitze ausgezogene Rohr in die Kugel *g*, welche, damit das fortdaudauernd sich entwickelnde Wasserstoffgas keine Wasserdämpfe mit sich wegführe, mit einem Rohre mit Chlorcalcium *h* verbunden ist, das sich mit dem, dem Wasserstoffgase etwa beigemengten Wasser verbindet. Das überschüssige Wasserstoffgas geht durch das Glasrohr *i* fort. Vor der Operation hat man die Kugel *e* gewogen, zuerst leer und dann mit dem Kupferoxyd, und so das Gewicht des Kupferoxyds bestimmt; dann hat man gleichfalls die Kugel *g* mit dem Chlorcalciumrohr *h* gewogen. Nach der Operation wiegt man die Kugel *e* wieder, und findet durch den Gewichtsverlust, wie viel Sauerstoff vom Kupferoxyd abgegeben worden ist. Das Gewichts des gebildeten

Wassers findet man durch die Gewichtszunahme der Kugel *g* und des Chlorcalciumrohres *h*. Das, was das gebildete Wasser mehr wiegt, als die vom Kupferoxyd abgegebene Quantität Sauerstoff beträgt, ist Wasserstoff, welcher sich mit diesem zu Wasser verbunden hat.

Durch diesen Versuch findet man nicht allein die Zusammensetzung des Wassers mit großer Genauigkeit, sondern es ist auch dies die beste Methode, um die Zusammensetzung der Metalloxyde, denen der Sauerstoff durch den Wasserstoff entzogen werden kann, zu bestimmen.

Zersetzung des Wassers durch glühendes Eisen.

37. Eine andere Methode, die Zusammensetzung des Wassers zu finden, die durchaus kein genaues Resultat giebt, aber ein interessantes Beispiel einer Zersetzung

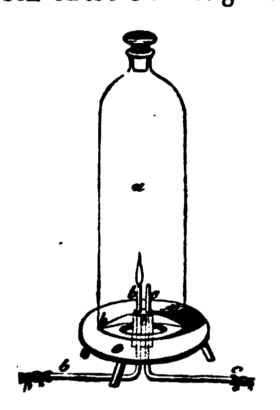


zeigt, ist die Zerlegung des Wassers durch Eisen. In einen Flintenlauf *c* bringt man eng gewundenen Eisendraht hinein, und zwar nur in den Theil, der durch Feuer glühend erhalten wird. In das eine Ende ist eine Retorte *a* mit einem Kork luftdicht eingepaſst; in der Retorte befindet sich Wasser, das durch eine Spirituslampe kochend erhalten wird. In das andere Ende ist gleichfalls mit einem Kork ein Glasrohr luftdicht eingepaſst, das mit einem zweiten Rohre *f*, welches in einen Gas-

behälter geht, durch ein Kautschuckrohr verbunden ist. Wenn die Wasserdämpfe mit dem gewundenen glühenden Eisendraht in Berührung kommen, so werden sie zersetzt, der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Eisen und bildet oxydirtes Eisen, und der Wasserstoff entweicht als Gas und wird im Gasbehälter aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme des Eisens findet man annähernd die Quantität Sauerstoff, die mit dem Wasserstoff, den man im Gasbehälter erhalten hat, verbunden war. Das Gewicht des Wasserstoffgases kann man durch das Gewicht des verdrängten Wassers, welches aus dem Gasbehälter bei der Entwickelung des Wasserstoffgases ausfliefst, gleichfalls annähernd berechnen; aus dem spec. Gewicht des Wasserstoffgases und aus dem Gewicht der Luft berechnet man nämlich, wie sich das Gewicht des Wassers zu dem des Wasserstoffgases verhält. Da das Eisen, welches man anwendet, nie rein ist, so kann man kein genaues Resultat durch diesen Versuch erhalten, und es lohnt nicht der Mühe, ihn auf sorgfältigere Weise, als die ist, welche ich vorher angeführt habe, anzustellen.

Darstellung des Wassers aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas.

38. Aus Wasserstoffgas und Sauerstoffgas kann man leicht so viel Wasser bereiten, dafs man die Eigenschaften dieses künstlich dargestellten Wassers untersuchen kann. Man wendet dazu ein gläsernes Gefäfs *a* an, dessen obere Oeffnung man mit einem Stöpsel verschliefsen kann, und in dessen dickem Boden ein so grofses Loch angebracht ist, dafs der Kork *c* hindurchgeht. Durch diesen Kork gehen zwei Glasröhren *b* und *c*, die sich in Spitzen endigen; unterhalb des Korks sind sie in einen rechten Winkel gebogen, und an ihrem andern Ende mit zwei Kautschuckröhren versehen, wodurch sie mit den Hähnen *l* von zwei Gasbehältern verbunden



werden, von denen der eine Sauerstoffgas, der andere Wasserstoffgas enthält. Die Flasche steht auf einem runden Brett, das drei Füfse, und in der Mitte ein so grofses Loch hat, dafs der Kork mit den Röhren bequem durchgeht. Zuerst läfst man durch das Rohr *c* Sauerstoffgas in die Flasche treten, nimmt nun die Flasche schnell herunter, läfst aus dem Rohre *b* Wasserstoffgas treten und zündet es an, stellt darauf die Flasche wieder auf das Brett und verschliefst sie durch den Kork *c*. Das Wasserstoffgas mufs nur mit kleiner Flamme brennen, und nur so viel Sauerstoffgas hinzugelassen werden, dafs auf 2 Maafs Wasserstoffgas 1 Maafs Sauerstoffgas kommt, was man am Glasrohre *g* (s. §. 7.) des Gasbehälters leicht sieht. Die Wände der Flasche fangen bald an zu beschlagen, und nach einiger Zeit rinnen Tropfen herunter, die sich auf dem Boden bei *h* sammeln; das Wasser, was man auf diese Weise erhält, verhält sich vollkommen so wie destillirtes Wasser.

Chemische Verbindungen des Wassers.

39. Das Wasser verbindet sich mit starken Säuren und mit Basen; gegen diese verhält es sich wie eine Säure, gegen jene wie eine Basis. Viele dieser Verbindungen kann man durch Hitze nicht zerlegen, indem bei einer erhöhten Temperatur die Verbindung flüchtig ist, z. B. das Kalihydrat oder die wässerige Phosphorsäure; wenn man aber zu jenem eine stärkere Säure, zu dieser eine stärkere Basis hinzusetzt, so wird das Wasser ausgetrieben. Es verbindet sich mit den Verbindungen des Chlors, Schwefels u. s. w., mit den Salzen und Doppelsalzen. Da diejenigen Kräfte, wodurch chemische Verbindungen aufgehoben werden, die Kraft z. B., wobei die Substanzen gasförmigen Zustand annehmen, die chemische Verwandtschaftskraft des Wassers wenig oder gar nicht vermindern, so erhält man, wenn diese auch nur sehr schwach ist, sehr zahlreiche Verbindungen desselben; mit einigen Salzen verbindet es sich in vier Verhältnissen, z. B. mit dem schwefelsauren Manganoxydul. Da die

Wärme die chemische Verwandtschaftskraft vermindert, so verbindet sich die gröfste Menge Wasser mit dem Salze bei einer niedrigen Temperatur. Mit 7 Atomen Wasser krystallisirt das Mangansalz bei 4°, mit 5 Atomen bei 15°, mit 4 Atomen bei 20°, und zu dem letzten Atome hat es eine so grofse Verwandtschaft, dafs diese erst, wenn es bis zu 300° erhitzt ist, aufgehoben wird.

40. Die physikalischen Eigenschaften des Wassers können nur in der Physik gründlich abgehandelt werden; sie sind in mannigfaltiger Beziehung von sehr grofser Wichtigkeit und nur im Zusammenhang gründlich zu studiren. Um eine deutliche Anschauung von den Eigenschaften, welche für die Chemie von Wichtigkeit sind, zu geben, eignet es sich weniger als andere Körper, wie z. B. der Schwefel.

Physikalische Eigenschaften desselben.

41. Wenn sich im flüssigen Wasser Eis bildet, so ist die Temperatur stets dieselbe; man bestimmt dadurch den einen festen Punkt am Thermometer, den Nullpunkt. Das Eis schwimmt auf dem Wasser; das Wasser dehnt sich also aus, wenn es fest wird. Um wie viel es sich ausdehnt, ist schwer genau zu bestimmen, weil es gewöhnlich Blasen enthält. Man kann zu dieser Bestimmung dieselben Methoden anwenden, die ich bei der Bestimmung des specifischen Gewichts anderer Substanzen, welche in Wasser löslich sind, anführen werde. Annähernd findet man es leicht, wenn man zu Alkohol, welcher leichter als Wasser ist, so viel Wasser hinzusetzt, dafs sich das Eis darin schwebend erhält, und das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt. Darnach beträgt das specifische Gewicht des Eises ungefähr 0,94; die Ausdehnung des Wasser beträgt also ungefähr $\frac{1}{16}$ der ganzen Masse. Das Eis, indem es fest wird, bedeckt Seen, Flüsse und stehende Gewässer, und schützt das darunter befindliche Wasser vor dem Gefrieren, und die darin lebenden Thiere vor dem Untergange, da es, als ein schlechter Leiter der Wärme, nur langsam die Wärme vom Wasser an die kältere atmosphärische Luft durch-

läfst. Dafs das Eis aber überhaupt etwas Wärme durchläfst, also ein Leiter der Wärme ist, wenn auch nur ein sehr schlechter, sieht man daraus, dafs bei anhaltendem Frostwetter die Eisdecke immer stärker und stärker wird.

Die Kraft, womit das Wasser sich ausdehnt, wenn es fest wird, ist hinreichend, um Bomben oder andere starke metallene Gefäfse, in welche man es eingeschlossen hat, zu zersprengen; so dehnt es, wenn es in Spalten, welche in Holz oder Stein sich finden, gefriert, diese bei jedem Gefrieren immer mehr und mehr aus. Dichte Körper, welche man mit Wasser anfeuchtet, werden durch Gefrieren lockerer, und eine grofse Anzahl ähnlicher Erscheinungen werden durch diese Eigenschaft des Wassers hervorgebracht.

Die meisten Substanzen ziehen sich zusammen, wenn sie fest werden. Sehr selten findet, wie beim Wasser, eine Ausdehnung Statt; doch ist dieses z. B. unter den Metallen beim Wismuth der Fall.

Das Krystallisiren des Wassers.

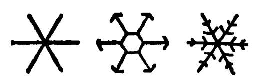
42. Beim Festwerden des Wassers finden übrigens dieselben Erscheinungen Statt, welche ich beim Krystallisiren des Schwefels (pag. 50) sogleich anführen werde. Ist die Temperatur des Wassers dadurch, dafs es bewegt worden ist, allenthalben in einem Gefäfse bis auf 0° gesunken, so setzen sich die Eiskrystalle an den Boden und an die Wände an, und vergröfsern sich, indem sie, ganz wie beim Schwefel, die tropfbar-flüssige Masse durchziehen; diese Erscheinung findet jedoch nur in freistehenden Gefäfsen und in bewegten Gewässern Statt. Das Eis, welches sich so unten auf dem Grunde von Flüssen bilden kann, vermehrt sich so lange, bis es den Stein, woran es sich angesetzt hat, mit in die Höhe nimmt, oder bis die Kraft, womit es im Wasser wegen seines weit geringeren specifischen Gewichtes in die Höhe steigt, grofs genug ist, um es von der Stelle, an welcher es unten am Boden festsizt, loszureifsen.

Das Eis läfst sich in dünnen Platten ein wenig biegen, kehrt aber sogleich, wenn man aufhört zu biegen,

in seine vorige Lage wieder zurück, ist also elastisch; biegt man es stärker, so bricht es entzwei, und gehört also zu den spröden Körpern. Es ist durchsichtig und farblos; in sehr grofsen Massen zeigt es dieselbe meergrüne Farbe, wie das Wasser.

Krystallform desselben.

43. Von der Krystallform des Eises weifs man nur, dafs sie ein regulaires, sechsseitiges Prisma mit einer Endfläche *P* ist, welche einen rechten Winkel mit den Seitenflächen *M* macht. Man kann das Eis theils in grofsen Blättern krystallisirt erhalten, wenn man eine nicht vollkommen gesättigte Auflösung verschiedener Substanzen, z. B. eine Kochsalzauflösung, gefrieren läfst; es gefriert alsdann ein Theil des Wassers, und eine concentrirtere Auflösung bleibt zurück; theils erhält man es aus der Luft, wenn der Wasserdampf daraus unter 0° ausgeschieden wird, als Schnee oder Reif krystallisirt. Die Schneekrystalle sind gewöhnlich so gebildet, dafs von einem Mittelpunkte sechs Strahlen ausgehen, die einen Winkel von 60° mit einander machen; an diese legen sich wieder andere, die damit Winkel von 60° und 120° machen, und so bilden sich unzählige Abänderungen, ohne dafs man daraus alle Verhältnisse der Krystallform ableiten kann.



Der Kochpunkt des Wassers.

44. Der Kochpunkt des Wassers hängt vom Druck der Luft ab; man bezeichnet den Punkt, wo das Quecksilber im Thermometer steht, wenn das Wasser bei dem mittleren Druck, nämlich bei 760^{mm} Barometerhöhe, kocht, mit 100°. Nimmt der Druck ab, so ist der Kochpunkt niedriger; unter der leergepumpten Glocke der Luftpumpe kocht es unter einer Eisdecke. Die Temperatur, wobei es nicht mehr verdunstet, ist so niedrig, dafs man sie noch nicht hat bestimmen können. Die Kraft, womit das Wasser luftförmigen Zustand annimmt, nimmt mit der Temperatur in einem steigenden Verhältnifs ab. In einer Luft, welche schon Wassergas enthält, verdun-

stet es weniger als in trockner; in einer solchen Luft ist diese Kraft also schwächer. Da viele chemischen Verbindungen des Wassers durch diese Kraft zersetzt werden, so werden in dem Verhältnifs, wie die Kraft gröfser wird, auch stärkere chemische Verwandtschaften dadurch aufgehoben.

Das Wasser löst Gasarten, flüssige und feste Körper auf.

45. Das Wasser löst (absorbirt) alle Gasarten auf, aber von den verschiedenen Gasarten ungleiche Mengen. Dieses Lösungsvermögen nimmt bei derselben Gasart mit der Erniedrigung der Temperatur und bei Vermehrung des Drucks zu. Es löst gleichfalls sehr viele feste und flüssige Substanzen auf; die meisten sind bei einer erhöhten Temperatur darin löslicher, so dafs, wenn man eine gesättigte Auflösung erkalten läfst, ein Theil des aufgelösten Körpers sich aussondert. In dieser Auflösung ist der aufgelöste Körper nicht verändert, seine Theile liegen zwischen den Theilen des Wassers, so dafs sie dadurch gegen einander verschiebbar geworden sind, er also flüssig ist; welches auch das specifische Gewicht des aufgelösten Körpers ist, die Auflösung enthält oben eben so viel davon als unten.

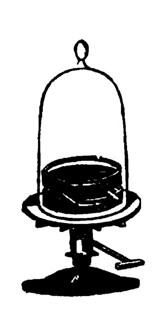
Wie man eine gelöste Substanz aus ihrer Auflösung in Wasser erhält.

46. Will man eine in Wasser gelöste Substanz, welche beim Kochpunkt des Wassers nicht flüchtig ist, aus der Auflösung erhalten, so erhitzt man die Auflösung so lange, bis das Wasser verdampft ist; dieses geschieht





entweder, indem man ein Gefäfs mit der Auflösung über freiem Feuer erhitzt, oder es in ein Gefäfs stellt, worin man Wasser, oder, wenn man eine höhere Temperatur als 100° anwenden mufs, eine Chlorzinkauflösung erhitzt. Bei gröfseren Mengen wendet man einen Ofen, bei kleinern Mengen und genauen Versuchen eine Spirituslampe an. Wird die Substanz bei der Kochhitze des Wassers zersetzt, so stellt man ein Gefäfs *a* mit Schwefelsäure auf einen Luftpumpenteller, welchen man nach dem Auspumpen von der Luftpumpe abschrauben kann, auf dieses das Gefäfs *c* mit der Auflösung und darüber die Glocke. Wenn man leer gepumpt hat, so wird das Wasser, welches verdampft, sogleich von der Schwefelsäure gebunden, und in kurzer Zeit ist das Wasser der Auflösung entfernt. Ist man mit keiner Luftpumpe versehen, und wirkt der Sauerstoff der Luft nicht zersetzend, so kann man die Gefäfse *cde* mit der Auflösung in ein Gefäfs mit Schwefelsäure stellen und darüber eine Glocke stürzen; die Verdampfung erfolgt alsdann nur etwas langsamer.



wie man sie krystallisirt erhält.

47. Will man die Substanz in Krystallen erhalten, so dampft man die Auflösung zur Krystallisation ab, d. h. so lange, bis in einem Tropfen, welchen man auf eine kalte Glasplatte fallen läfst, beim Erkalten sich Krystalle bilden; wenn man die heifse Auflösung alsdann erkalten läfst, so sondert sich je nach der Löslichkeit der Substanz in kaltem und warmen Wasser ein gröfserer oder geringerer Theil derselben in Krystallen aus. Die zurückbleibende Flüssigkeit, welche man Mutterlauge nennt, wird wieder zur Krystallisation abgedampft; beim Erkalten derselben bilden sich neue Krystalle. Man setzt diese Operation so lange fort, als man noch Krystalle erhält. Die Krystalle kann man durch

Umkrystallisiren reinigen, indem man bei einer erhöhten Temperatur davon so viel als möglich in Wasser löst und die Auflösung erkalten läfst.

48. Bei der Angabe des specifischen Gewichts flüssiger und fester Körper geht man vom Wasser als Einheit aus. Da sich jeder Körper verschiedentlich durch die Wärme ausdehnt, so mufs man stets die Temperatur, bei welcher die Beobachtung gemacht ist, angeben; wird keine angegeben, so gilt die Angabe für 15°.

Das Wasser ist geschmack- und geruchlos, in kleiner Menge farblos, in grofser Masse meergrün. Durch die Destillation, welche im physikalischen Theile des Lehrbuchs abgehandelt wird, erhält man es rein; auf einem Platinblech abgedampft, darf ein Tropfen keinen Fleck zurücklassen.

2. Wasserstoffsuperoxyd.

Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds.

49. Auf dieselbe Weise, wie Mangansuperoxyd, verhalten sich die Superoxyde vieler anderer Metalle gegen Säuren: entweder entweicht der Sauerstoff, welchen das Superoxyd mehr enthält, als die Basis, oder die Säure wird höher oxydirt, oder, wie dieses bei vielen Wasserstoffsäuren der Fall ist, er verbindet sich mit dem Wasserstoff eines Theils der zugesetzten Säure zu Wasser, wodurch die mit Wasserstoff verbundene Substanz ausgeschieden wird, mit dem Wasserstoff z. B. der Chlorwasserstoffsäure. Die Superoxyde des Bariums, des Strontiums, des Calciums, des Natriums und Kaliums, zeigen eine ganz andere Zersetzung; der Sauerstoff verbindet sich nämlich mit Wasser und bildet damit eine höhere Oxydationsstufe. Trägt man Bariumsuperoxyd, welches man mit Wasser zu einem dicken Brei anreibt, in kleinen Mengen in kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche man sich durch Mischung von 1 Theil concentrirter Chlorwasserstoffsäure und 3 Theilen Wasser bereitet, und zu der man 2 p. C. Phosphorsäure hinzusetzt, vermittelst eines Glasstabes und unter

fortdauerndem Umrühren hinein, so löst sich das reine Bariumsuperoxyd, dessen Darstellung ich bei dem Barium weitläufig anführen werde, ohne Entwickelung von Chlor oder Sauerstoff auf, und erst wenn die Flüssigkeit anfängt vollständig gesättigt zu werden, scheiden sich die Metalloxyde, welche im Bariumsuperoxyd etwa noch zurückgeblieben sein konnten, vorzüglich Manganoxyd, Eisenoxyd und Thonerde, als unlösliche phosphorsaure Verbindungen aus, und da mehr Phosphorsäure hinzugesetzt wird, als zur Sättigung dieser Basen nöthig ist, so scheidet sich die überschüssig zugesetzte Phosphorsäure, mit Baryterde verbunden, aus. Die Flüssigkeit trennt man vom Niederschlage vermittelst Filtration durch grobes Papier. Die klare durchgelaufene Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von Chlorbarium und der neuen Wasserstoffverbindung in Wasser. Setzt man fein pulverisirtes schwefelsaures Silberoxyd, dessen Darstellung beim Silber angeführt werden wird, welches nur wenig in Wasser löslich ist, hinzu, so bildet sich Chlorsilber und schwefelsaure Baryterde, welche beide in Wasser vollkommen unlöslich sind, so dafs durch ein vorsichtiges Zusetzen der richtigen Menge des schwefelsauren Silberoxyds die Auflösung nur Wasserstoffsuperoxyd enthält. Mit dieser verdünnten Auflösung kann man die wichtigsten Erscheinungen, welche das Wasserstoffsuperoxyd darbietet, hervorbringen.

Will man das Wasserstoffsuperoxyd wasserfrei darstellen, so setzt man zu der Auflösung des Chlorbariums und des Wasserstoffsuperoxyds eben so viel concentrirte Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure hinzu, als man vorher angewandt hatte, sättigt diese mit Bariumsuperoxyd ab, filtrirt und setzt wieder eben so viel Säure hinzu, und erkaltet die Auflösung so stark als möglich; es krystallisirt Chlorbarium heraus. Zu der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzt man wieder eben so viel Bariumsuperoxyd, und wiederholt diese Operation so lange, als es ohne zu grofsen Verlust durch

die Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds geschehen kann; denn zerlegt man das Chlorbarium genau durch schwefelsaures Silberoxyd, und verdampft die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure, denn das Wasser ist viel flüchtiger als das Wasserstoffsuperoxyd.

50. Das wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd ist eine syrupsdicke, farblose Flüssigkeit von 1,453 specifischem Gewicht. Man hat sie noch nicht fest erhalten können; sie hat einen eigenthümlichen, ekelerregenden Geschmack und Geruch.

Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds.

Schon bei 20° fängt es an, sich zu zersetzen; bei 100° ist die Zersetzung sehr stark. In Wasser aufgelöst, zersetzt es sich erst von 50° an; aber ganz vollständig, wenn das Wasser gekocht wird. Löst man eine gewogene Quantität in Wasser auf, kocht dieses, und bestimmt das entwickelte Sauerstoffgas dem Maafse nach, so findet man, dafs dieses eben so viel beträgt, als in dem durch die Zersetzung gebildeten Wasser enthalten ist, so dafs also das Wasserstoffsuperoxyd aus 1 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas besteht. Längere Zeit kann man es nur in Eis aufbewahren, es zersetzt sich sonst stets nach einigen Monaten.

An viele Substanzen giebt das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff ab, insbesondere erhält man dadurch höhere Oxydationsstufen, z. B. Calcium- und Strontium-, Kupfer- und Zinksuperoxyd. Lackmuspapier wird dadurch gebleicht; auf die Haut, besonders auf die Zunge gebracht, wird die Stelle, womit es in Berührung kam, sogleich weifs.

Am wichtigsten ist diese Substanz jedoch durch die Thatsachen, welche sie für die Theorie der chemischen Anziehungskraft (Verwandtschaftskraft) geliefert hat, auf die ich späterhin weitläufig zurückkommen werde.

51. Setzt man nämlich zu der verdünnten Auflösung fein vertheiltes Gold, Platin, Silber, Bleioxyd, Mangansuperoxyd und viele Substanzen dieser Art hinzu, so be-

Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch

Contactsubstanzen.

wirken sie eine vollständige Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds; die Substanzen bleiben unverändert, und eine sehr kleine Quantität derselben reicht hin, eine grofse Menge Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoffgas zu zerlegen. Werden diese Substanzen in compacten Stücken angewandt, so findet die Zerlegung langsam Statt, in je feinvertheilterem Pulver aber um so rascher. Die Zersetzung findet da Statt, wo die Flüssigkeit mit der Substanz in Berührung kommt, so dafs, wenn man ein einzelnes Stückchen der Substanz angewandt hat, von diesem Stück aus fortdauernd Blasen von Sauerstoffgas aufsteigen, mag es auf dem Boden des Gefäfses liegen, oder in der Mitte der Flüssigkeit hängen.

Dieser Versuch beweist, dafs, wo die zersetzenden Substanzen mit dem Wasserstoffsuperoxyd in Berührung kommen, eine ähnliche Einwirkung darauf Statt findet, wie bei der Erwärmung, und ich werde häufig Gelegenheit haben, Beispiele anzuführen, wie an der Oberfläche von verschiedenen Substanzen chemische Verbindungen und chemische Zersetzungen hervorgebracht werden, ohne dafs diese Substanzen selbst dadurch verändert werden. Da die Substanzen nur durch ihre Oberfläche wirken, so ist bei derselben Menge ihre Wirkung um so gröfser, je feinvertheilter und je reiner sie sind. Solche Substanzen nennt man Contactsubstanzen, und den Procefs selbst: chemische Verbindung oder Zersetzung vermittelst Contact.

Säuren wirken umgekehrt auf das Wasserstoffsuperoxyd, es wird dadurch beständiger. Setzt man sehr wenig Schwefelsäure zu einer Auflösung desselben, die vermittelst Silber in voller Zersetzung ist, so hört diese sogleich auf, tritt aber sogleich wieder ein, wenn die Schwefelsäure durch eine Basis abgesättigt wird. Salze bewirken die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds gleichfalls nicht, deswegen setzt man Phosphorsäure bei der Bereitung desselben zu, damit die dem Bariumsuperoxyd beigemengten Metalloxyde, welche, so wie

sie frei werden, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, sich damit verbinden und als unlösliche Verbindungen ausscheiden.

Wie eine chemische Verbindung durch eine solche Contactsubstanz hervorgebracht wird, geht aus der Verbidung des Wasserstoffs und Sauerstoffs vermittelst des feinvertheilten Platins hervor (s. 27.).

Wärmeentwickelung bei Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds und Reduction von Metalloxyden durch dieselbe.

52. Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, überhaupt Metalloxyde, welche bei einer schwachen Temperaturerhöhung ihren Sauerstoff abgeben, zersetzen nicht allein das Wasserstoffsuperoxyd, sondern geben auch selbst ihren Sauerstoff ab und werden zu Metall reducirt. Diese letztere Zersetzung ist unstreitig durch erhöhte Temperatur bewirkt. Läfst man nämlich auf feinvertheiltes Silber, Gold, Platin u. s. w. Wasserstoffsuperoxyd in Tropfen fallen, so zersetzt es sich mit Explosion und Entwickelung einer hohen Temperatur, welche mehr als hinreichend ist, die Oxyde dieser Metalle zu reduciren, so dafs, wenn Tropfen von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd fallen, die durch die Zersetzung desselben erzeugte Temperatur das Silberoxyd reducirt. Wenn also in einer Flüssigkeit ein Theilchen Wasserstoffsuperoxyd durch Berührung mit einem der angeführten Metalloxyde sich zerlegt, so wird die dadurch entstandene Temperatur zunächst dem Metalloxyde mitgetheilt werden; diese wird vollständig hinreichend sein, das Metalloxyd zu reduciren, obgleich sie die grofse Menge der Flüssigkeit, worin das Wasserstoffsuperoxyd aufgelöst ist, nachher für das Thermometer kaum merkbar erwärmt.

Schwefel.

Schmelzen des Schwefels. Ausdehnung dabei.

53. Sauerstoff und Wasserstoff kennen wir nur im gasförmigen Zustande, also nur so, wie wir sie bei den Versuchen erhalten haben; andere Körper, die Kohle z. B., kennt man nur fest; andere, wie das Eisen, fest und flüssig; andere dagegen nehmen alle drei Zustände an, z. B.

der Schwefel und das Wasser. Bei der niedrigsten Temperatur sind diese Körper fest, bei einer höheren flüssig und noch stärker erhitzt, werden sie gasförmig. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist der Schwefel ein fester und spröder Körper; bis über 111° erhitzt, schmilzt er. Der geschmolzene Schwefel verhält sich zum festen, wie Wasser zum Eise, doch findet beim Uebergange beider Körper in den flüssigen Zustand eine Verschiedenheit Statt: das Eis schwimmt auf dem Wasser, der feste Schwefel sinkt im geschmolzenen unter; das Wasser dehnt sich folglich aus, wenn es fest wird, der Schwefel dagegen zieht sich zusammen, und wie der Schwefel, so verhalten sich fast alle andern Körper, so dafs das Wasser in dieser Hinsicht als eine Ausnahme anzusehen ist.

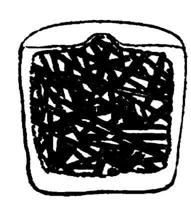
Der Schwefel geht sogleich aus dem festen in den flüssigen Zustand über.

54. Wird der Schwefel oder das Wasser fest (gefriert es), so gehen beide sogleich aus dem flüssigen Zustand in den festen über; dieses ist zwar bei den meisten Körpern, aber nicht bei allen der Fall. Das Glas, das Eisen und viele Mineralien, z. B. Feldspath werden, ehe sie flüssig werden, zähe und dickflüssig, und einige bleiben in diesem Zustande, selbst bei einer Temperaturveränderung von mehr als 100 Graden. Beim Glase kann man diese Erscheinung am besten sudiren, beim Wasser dagegen, und am besten beim Schwefel, den plötzlichen Uebergang in den flüssigen Zustand.

Das Krystallisiren geschmolzener Körper.

55. Wenn man in einem Gefäfse schmelzenden Schwefel erkalten läfst und er eine Temperatur von 111° erreicht hat, so bemerkt man, dafs die Theile des flüssigen Schwefels, die fest werden, von einzelnen Punkten des Gefäfses wie Strahlen die flüssige Masse durchschiefsen, und dafs von diesen Strahlen wiederum andere ausgehen. Die Theile der flüssigen Masse nämlich, die fest werden, legen sich nach bestimmten Richtungen an einander und bilden Krystalle. Um diese Krystalle einzeln zu erhalten und untersuchen zu können, braucht man nur geschmolzenen Schwefel langsam erkalten lassen; auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich nach einiger Zeit

eine Kruste, indem sich inwendig noch flüssiger Schwefel befindet, der von Krystallen durchzogen ist. Wenn nach und nach dieser flüssige Schwefel auch fest wird, so zieht er, da der feste Schwefel einen geringeren Raum einnimmt, als der flüssige, sich zusammen, und es entstehen leere Räume, die mit den Krystallen, welche sich gebildet hatten, durchzogen sind. Am besten erhält man diese Krystalle, wenn man ein grofses Gefäfs mit der flüssigen Masse erkalten läfst, die Kruste, die sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche bildet, durchstöfst und den flüssigen Schwefel, indem man das Gefäfs umkehrt, herausfliefsen läfst. Eine so behandelte Masse Schwefel, die in der Mitte durchsägt ist, zeigt die hier beigefügte Figur. Nach dieser Methode kann man eine grofse Anzahl von Substanzen in Krystallen erhalten und ihre Form bestimmen.



der in Flüssigkeiten aufgelösten Körper.

56. Eine andere Methode, die Körper krystallisirt zu erhalten, besteht darin, dafs man durch einen flüssigen Körper den festen flüssig macht. Zucker, Kochsalz sind feste Körper; mit Wasser übergossen, lösen sie sich darin auf und bilden eine vollkommene Flüssigkeit; wenn das Wasser verdampft wird, scheiden sie sich wieder aus, und zwar in einer bestimmten Form, in Krystallen. So wie das Wasser diese Substanzen und viele andere auflöst, so lösen andere flüssige Körper den Schwefel auf, andere, z. B. Quecksilber, verschiedene Metalle. Der Schwefelkohlenstoff, der, wie der Name schon zeigt, aus Schwefel und Kohle besteht, löst Schwefel auf; er ist ein sehr flüchtiger Körper und verdampft sehr schnell, wenn er in einem offenen Gefäfse steht. Aus einer Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff scheiden sich, indem dieser verdampft, sehr bald Krystalle von Schwefel aus.

Das Krystallisiren

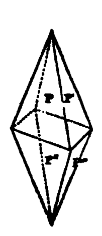
57. Indem man also die Substanzen, sei es durch Wärme oder durch eine Flüssigkeit, flüssig macht, kann

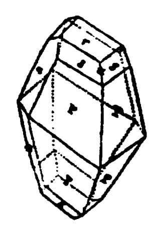
gasförmiger Körper.

man sie in bestimmten Formen erhalten; aber auch, wenn gasförmige Körper sogleich fest werden, erhält man sie in Krystallen. Ist die Luft bis unter 0° erkaltet, und wird Wasserdampf alsdann aus ihr ausgeschieden, so wird kein tropfbar-flüssiger Körper, kein Regen gebildet, sondern ein fester Körper, nämlich Schnee. Es ist bekannt, daſs der Schnee eine bestimmte Form hat. Eben so verhält sich auch der Schwefel; wenn Schwefelgas, welches durch Verdampfen des erhitzten Schwefels entsteht, mit der Luft sich mengt und erkaltet, so bildet es, wenn es, bevor es den gasförmigen Zustand verläſst, unter 111° erkaltet, keinen flüssigen, sondern einen festen Körper. Die Schwefelkrystalle in vulkanischen Gegenden, wo aus den Spalten der Erdoberfläche Schwefelgas heraustritt, und die Schwefelkrystalle auf den Rösthaufen bilden sich auf diese Weise.

Krystallform des natürlichen und des in Flüssigkeiten aufgelösten Schwefels.

58. Der Schwefel, den man nach diesen drei Methoden erhält, hat ein sehr verschiedenes Aussehen. Der geschmolzene Schwefel ist nach einiger Zeit undurchsichtig und hat einen matten Bruch. Der vulkanische Schwefel, so wie überhaupt der Schwefel, der in der Natur vorkommt, und der aus Auflösungen krystallisirte Schwefel, ist gelblich, durchsichtig, hat einen muschligen Bruch und ist nach gewissen Richtungen spaltbar. Die Form des natürlichen und des aus Auflösungen krystallisirten Schwefels ist durch die acht Flächen *P* bestimmt, nach denen zugleich die Krystalle spaltbar sind. Man nennt diese Flächen deswegen primitive. Die Fläche *r* ist gleich gegen die angrenzenden Flächen *P* geneigt; die Fläche *n* ist gleich gegen die vordere und die hintere Fläche *P* geneigt, und die Kanten, die sie mit diesen Flächen bildet, sind einander parallel. Man sieht daraus, daſs, wenn man die Neigung der Flächen *P* gegen einander kennt, man die Neigung der Flächen *n* und *r* gegen die übrigen Flächen berechnen kann. Eben so stehen die Flächen *s* nach einem be-



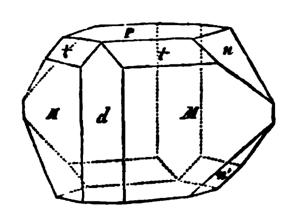


stimmten Gesetz mit den Flächen *P* im Zusammenhange. Diese Flächen *n*, *r* und *s*, deren Neigungen aus den Neigungen der Flächen *P* berechnet werden können, nennt man secundäre Flächen. Bei einem sehr langsamen Verdampfen gruppiren sich die einzelnen Krystalle sehr oft so zusammen, dafs sie durch ihre Spitzen mit einander verbunden sind und wie ein Faden aussehen, der aus vielen Krystallen besteht.

Wenn man die Winkel dieser Krystalle mit dem Reflexionsgoniometer, einem Instrumente, welches einen hohen Grad von Genauigkeit zuläfst, mifst, so findet man, dafs die Neigungen der Flächen gegen einander, aus welcher Gegend, oder aus welcher Auflösung man auch den Schwefel mag genommen haben, bei guten Krystallen dieselben sind.

Krystallform des geschmolzenen Schwefels.

59. Verschafft man sich dagegen Schwefelkrystalle durch Schmelzen des Schwefels, so sind diese Krystalle anfangs gelblich, durchsichtig und klar, und werden erst nach einiger Zeit so undurchsichtig, wie man den Schwefel gewöhnlich im Handel erhält. *P* und *M* sind die primitiven Flächen dieser Form; *t*, *n* und *d* sind secundäre Flächen. Durch die Anzahl, Symmetrie und Neigung der Flächen gegen einander sind diese Krystalle durchaus von den anderen verschieden.



Was ist ein Krystall?

60. Es zeigen diese Versuche, dafs, wenn ein flüssiger Körper fest wird, die einzelnen Theile desselben sich auf eine bestimmte Weise an einander legen und einen Krystall bilden. Einen durch ebene Flächen begrenzten Körper, der durch eine der Materie eigenthümliche Kraft gebildet ist, nennen wir einen Krystall.

Dimorphie des Schwefels.

61. Diese Versuche zeigen aufserdem noch, dafs, je nachdem eine verschiedene Temperatur bei dem Festwerden Statt gefunden hat, die Anordnung der einzelnen Theile verschieden sein könne, so dafs bei einer Temperatur von ungefähr 111° der Schwefel in der einen Form, bei einer niedrigeren Temperatur in einer anderen krystallisire. Das schnelle Undurchsichtigwerden der Krystalle des geschmolzenen Schwefels rührt davon her, dafs selbst im festen Zustande die einzelnen Theile sich zu der Form, die ihrer Temperatur entspricht, zusammengruppiren. — Eben so wird auch der natürliche Schwefel undurchsichtig, wenn man ihn bis nahe an 111° in einer Kochsalzauflösung, die bei ungefähr 111° kocht, erhitzt. — Der durchsichtige Schwefel hat ein spec. Gewicht von 2.

Zäher Schwefel.

62. Erhitzt man den Schwefel über 111°, so zeigt sich eine Erscheinung, die nur beim Schwefel bekannt ist; etwas über 111° ist er vollkommen flüssig, klar und gelb wie Bernstein; von 160° an fängt er an dickflüssig und braun zu werden, und etwas über 200° erhitzt, ist er so dickflüssig, dafs man das Gefäfs, worin er schmilzt, umkehren kann, ohne dafs er herausfliefst. Dabei findet keine Zusammenziehung der Masse Statt, denn der Schwefel dehnt sich vom Schmelzpunkt bis zum Kochpunkt ununterbrochen aus. Giefst man den dickflüssig gewordenen Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man keine gelbe, spröde, krystallinische Masse, sondern einen braunen, weichen und zähen Körper, der erst nach einigen Tagen fest wird, und dann wieder wie gewöhnlicher Stangenschwefel aussieht.

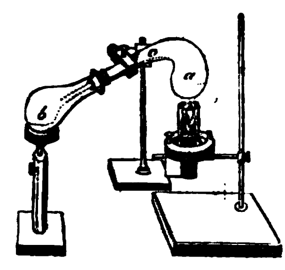
Da dieser zähe, braune Schwefel chemisch durchaus nicht von dem spröden Schwefel verschieden ist, so folgt aus diesem Versuche, dafs ein und dieselbe Substanz, wenn sie verschiedentlich behandelt wird, ganz verschiedene Eigenschaften haben könne.

Spec. Gewicht des Schwefelgases.

63. Bis 420° erwärmt, kocht der Schwefel, verhält sich also in dieser Hinsicht wie das Wasser bei 100°,


Destillation des Schwefels.

welches bei dieser Temperatur aus dem flüssigen Zustand in den gasförmigen übergeht. Das specifische Gewicht des Schwefelgases beträgt 6,654. Ich habe schon angeführt, wie man es bestimmen kann, und wie man daraus findet, dafs der Schwefel, wenn er in den gasförmigen Zustand übergeht, einen ungefähr 600 Mal gröfseren Raum einnimmt; es reicht folglich ein kleines Stückchen Schwefel hin, ein Gefäfs mit Schwefeldampf anzufüllen. Wenn man also in einer Retorte *a* Schwefel, z. B. mit einer Spirituslampe, bis zum Kochen erhitzt, so reicht eine sehr kleine Menge des hineingebrachten Schwefels, der sich in Gas verwandelt, hin, die Retorte mit Schwefelgas zu füllen; fährt man mit dem Erwärmen fort, so wird mehr Schwefelgas erzeugt. Das Gas, welches die Retorte füllte, wird in den Hals *c* der Retorte gedrängt. Der Hals der Retorte wird nicht allein durch die Spirituslampe nicht erwärmt, sondern auch noch durch die umgebende atmosphärische Luft kalt erhalten. Das Schwefelgas, welches in den Hals der Retorte kömmt, wird dort also erkaltet, und setzt sich da, wo die Temperatur noch unter 111° ist, als ein Staub ab, welcher häufig auch mit der atmosphärischen Luft in die Vorlage hinübergerissen wird; sobald aber durch die nachströmenden heifsen Dämpfe die Temperatur im Halse der Retorte bis auf 111° steigt, verdichten die Dämpfe sich zu tropfbar-flüssigem Schwefel und fliefsen an dem untern Theile des Halses der Retorte hinunter. Man kann nun mit dem Kochen des Schwefels so lange fortfahren, bis die ganze angewandte Menge nach und nach den gasförmigen Zustand angenommen hat. Der in Gas verwandelte tropfbar-flüssige Schwefel wird fortdauernd im Halse der Retorte erkaltet und fliefst in die Vorlage *b* hinunter. Wenn mit dem Schwefel Thon, Sand oder andere



Substanzen, die wir, wie diese, durch keine erhö
Temperatur in Gasform erhalten können, gemengt wa
so bleiben sie in der Retorte zurück. Dieser Vers
zeigt recht anschaulich, auf welche Weise viele S
stanzen, die bei einer erhöhten Temperatur gasförmi
Zustand annehmen, welchen sie bei einer niedrigen w
der verlassen, von anderen getrennt werden könn
die entweder bei keiner, oder erst bei einer viel hö
ren Temperatur gasförmig werden; diese Operation ne
man eine Destillation.

Das Schwefelgas ist gefärbt.

64. Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Stickstoffg
sind farblos; das Schwefelgas dagegen hat eine bestimm
Farbe. Leitet man die Destillation so, dafs in die R
torte kein Schwefel wieder zurückfliefst, so sieht ma
das sie mit einem braunen Gase angefüllt ist.

Bildung der Schwefelblumen.

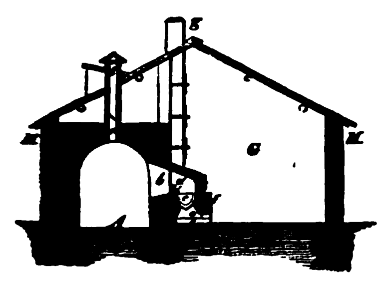
65. Man kann den Schwefel bis zu seinem Koc
punkt erhitzen, ohne dafs er sich an der Luft entzünd
was jedoch etwas über demselben Statt findet. Koc
man ihn in einer freien Schaale, so nimmt der Theil d
Wände der Schaale, welch
nicht mit Schwefel bedeckt is
bald die Temperatur an, wob
er sich entzündet; füllt ma

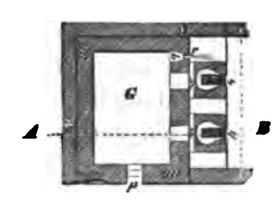


dagegen eine Schaale mit Schwefel, und stellt sie in da
ausgeschnittene Loch einer Thonplatte *a*, so dafs nur de
mit Schwefel bedeckte Boden der Schaale von der Flamm
der Lampe erhitzt wird, so kocht er, ohne sich zu ent
zünden. Der Schwefel verdampft in der Luft, scho
wenn er anfängt zu schmelzen, bei seinem Kochpunkt
natürlich in der gröfsten Menge, indem er sich als Schwe
felgas mit der Luft, womit er in Berührung kommt, mengt
Mengt sich das Schwefelgas mit kalter Luft, so scheide
sich der Schwefel in kleinen, runden Tropfen aus, und
zwar, wie es bei stark erhitztem Schwefel, welcher schnel
erkaltet wird, der Fall ist, in dem klebrigen Zustande
Die Tropfen werden nach einiger Zeit fest und spröde,
und bilden Kugeln mit glänzender Oberfläche; sie reihen

sich gewöhnlich an einander, so dafs sie als Perlschnüre erscheinen, und häufig bilden sich auch, indem an eine Schnur sich zur Seite Tropfen anlegen, Verästelungen. Die Schwefelblumen sind ein Pulver, welches aus solchen runden Kugeln besteht; sie werden in Fabriken auf folgende Weise bereitet: In einem eisernen Kessel *c* erhitzt man den Schwefel. Der Kessel, dessen Boden


Darstellung der Schwefelblumen in grofsen Kammern.





durch Steinkohlen, die auf einem Rost *o* brennen, erwärmt wird, ist rund herum mit Mauerwerk umgeben, so dafs die gewölbte Kammer *A* von der Feuerung unter dem Kessel, zu der der Schornstein *g* gehört, höchst unbedeutend erwärmt werden kann. Durch die Thür *n*, die dicht verschlossen werden kann, wird der Kessel mit Schwefel gefüllt. Der Schwefel, der fortdauernd erhitzt wird, nimmt nun nach und nach Gasform an, indem er sich mit der atmosphärischen Luft, die bei *d* über dem Kessel ist, mengt. Diese erwärmte atmosphärische Luft, die weit leichter als die Luft in der Kammer ist, tritt durch die weite Oeffnung *b* in die Kammer *A* und wird durch kalte atmosphärische Luft ersetzt, so dafs ein fortdauernder Luftzug Statt findet, durch den die über dem Kessel befindliche erwärmte und mit Schwefeldämpfen gemengte atmosphärische Luft, welche in die Kammer steigt, wieder durch kalte Luft ersetzt, und dieselbe dann gleichfalls erwärmt wird. In einigen Fabriken ist der Kessel mit einem Aufsatz verschlossen, aus welchem ein Rohr in die Kammer führt, das eingemauert und mit Sand umgeben ist. Der gasförmige Schwefel verdichtet

sich zu Tropfen in der obern heifsen Luft und diese werden, ehe sie den Boden erreichen, durch die kalte Luft, durch welche sie fallen, so abgekühlt, dafs sie fest werden. Unter dem Mikroskop erscheinen sie daher als runde Kügelchen, von denen manchmal mehrere an einander gereiht sind. Ist auf diese Weise eine grofse Menge Schwefel in Schwefelblumen umgeändert, so nimmt man sie durch die Thür *p* aus der Kammer heraus. Damit die Luft in der Kammer nicht so heifs wird, dafs der Schwefel schmilzt, mufs die Leitung der Feuerung sehr sorgfältig geschehen, und die Kammer mufs mehr als 2000 Cubik-Fufs Inhalt haben. Wird die mit Schwefeldämpfen gemengte Luft durch irgend einen Umstand entzündet, so öffnet sich die Klappe *e*, wodurch jeder Gefahr, die durch eine Detonation entstehen kann, vorgebeugt wird. Damit der Kessel *c* stets mit Schwefel gefüllt ist, so wird neben demselben ein anderer Kessel *m* eingemauert, welcher in dem Raum *G* steht, und in den man von Zeit zu Zeit Schwefel einfüllt; beide Kessel stehen ein wenig von ihrem Boden mit einander durch ein weites Rohr in Verbindung. Der Kessel *m* wird durch den Zug, welcher vom Kessel *c* kommt, erwärmt, so dafs der Schwefel darin nur bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Reinigung des Schwefels durch Destillation in denselben Kammern.

66. Oeffnet man die Kammer am zweiten Tage, um sie zu entleeren und zugleich abzukühlen, so erhält man nur Schwefelbumen, setzt man die Operation aber während 7 Tage hindurch fort, so steigt die Temperatur am dritten Tage schon bis zum Schmelzen des Schwefels, so dafs man diese Kammern auch zur Reinigung des Schwefels durch Destillation anwendet. Nahe am Boden der Kammern sind alsdann zum Ablassen des Schwefels an der einen Seite zwei Röhren angebracht, deren Stöpsel man am siebenten Tage öffnet und den Schwefel in hölzerne Formen fliefsen läfst, die den gewöhnlichen Stangen, wie der Schwefel im Handel vorkommt, entsprechen. Zu dieser Zeit läfst man alsdann auch die Kammer abkühlen.

67. Man kann den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, wenn man eine Verbindung von 1 Antheil Kalium mit 5 Antheilen Schwefel, K5S, in Wasser auflöst; diese Verbindung erhält man, wenn man Schwefel im Ueberschufs mit kohlensaurem Kali schmilzt oder in einer concentrirten Auflösung von Kali auflöst. Setzt man zu einer solchen Auflösung sehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, so verbindet sich das Kalium mit dem Sauerstoff des Wassers, und das gebildete Kali mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali; der Wasserstoff des Wassers aber vereinigt sich zu Schwefelwasserstoff mit 1 Antheil Schwefel und entweicht als Gas. Die vier andern Antheile Schwefel werden ausgesondert, und bilden ein so fein vertheiltes Pulver, dafs es anfangs im Wasser suspendirt bleibt. Dieses Pulver ist deswegen so fein vertheilt, weil in der Auflösung die einzelnen Theile des Schwefelkaliums durch viele Antheile Wasser von einander getrennt sind, und folglich auch die einzelnen ausgeschiedenen Theile des Schwefels, welcher unlöslich in Wasser ist, durch Wasser getrennt sind und sich nicht vereinigen können. Die Theilchen des Pulvers gehören, wie man dieses unter dem Mikroskope sehen kann, zu den kleinsten, welche man überhaupt von irgend einer Substanz erhalten kann; in Wasser zeigen sie unter demselben deutlich die sogenannte Molecular-Bewegung, die in einer stetigen Bewegung kleiner Theile gegen einander besteht und deren Ursache noch nicht genügend erklärt ist.

Präcipitirter Schwefel.

68. Verbrennt der Schwefel in der Luft oder im Sauerstoffgase, so bildet sich ein gasförmiger Körper, die schweflichte Säure. Aufser dieser Verbindung giebt es noch fünf andere, die gleichfalls Säuren sind; von diesen ist die höchste Oxydationsstufe: die Schwefelsäure, welche man gewöhnlich mit Wasser verbunden anzuwenden pflegt, und die durch eine grofse Verwandtschaft zu den Basen die meisten Säuren übertrifft, von besonderer Wichtigkeit. In einer eigenen Abtheilung werden diese Verbindungen zugleich mit den übrigen Säuren ausführlich beschrieben werden.

Verbindungen des Schwefels.

Schwefel verbindet sich nicht direct mit dem Wasserstoff; die beiden Verbindungen desselben damit erhält man durch Zersetzung von Schwefelmetallen. Die gasförmige Verbindung wird häufig angewandt. Beide Verbindungen werden gleichfalls in der Abtheilung, welche die Säuren enthält, ausführlich abgehandelt werden.

Entwickelung von Wärme bei der Verbindung des Schwefels mit Metallen.

Die Verbindung des Schwefels mit vielen Metallen geschieht unter Entwickelung von Wärme und Licht. Erhitzt man Schwefel bis zum Kochen in einem Kolben, so dafs die Schwefeldämpfe den ganzen Kolben füllen, und bringt dann einen Streifen dünn ausgewalztes Kupfer hinein, so verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel; die gebildete Verbindung glüht stark roth, schmilzt und blidet erkaltet eine krystallinische, spröde Substanz, Schwefelkupfer. Es folgt aus diesem Versuch, dafs nicht allein bei der Verbindung des Sauerstoffs mit einfachen Substanzen Wärme und Licht erzeugt werden, sondern dafs dieses auch bei der chemischen Verbindung anderer Körper Statt finde; ja spätere Versuche werden zeigen, dafs bei jeder chemischen Verbindung Wärme, und dafs, wenn diese stark genug ist, gleichfalls Licht entstehe.

Schwefelsalze.

Eben so, wie Sauerstoff, verbindet sich der Schwefel gleichfalls mit anderen einfachen Körpern, und bildet Basen und Säuren, die sich mit einander zu Salzen vereinigen. Arsenik z. B. und Sauerstoff bilden die Arseniksäure, Natrium und Sauerstoff bilden Natron; die Säure und Basis vereinigen sich zu einem Salz, arseniksaurem Natron. Arsenik und Schwefel bilden eine Säure, Arsenikschwefel, Natrium und Schwefel eine Basis, Schwefelnatrium; die Säure und Basis verbinden sich zu einem in Wasser löslichen krystallisirbaren Salze, zu arsenikschwefligem Schwefelnatrium.

Auch in seinen Verbindungsstufen zeigt der Schwefel ein ähnliches Verhalten, wie der Sauerstoff; so wie

einige höhere Oxydationsstufen, erhitzt, Sauerstoff abgeben, z. B. Mangansuperoxyd, so giebt Schwefelkies, eine Verbindung, die aus Schwefel und Eisen besteht, geglüht, Schwefel ab, indem eine Verbindung von weniger Schwefel mit dem Eisen zurückbleibt.

Gewinnung des Schwefels.

69. Man benutzt den Schwefelkies in einigen Gegenden, um durch Erhitzen desselben Schwefel zu gewinnen; doch ist die Quantität, die so in Europa gewonnen wird, höchst unbedeutend, im Vergleich mit dem Schwefel, den man in Sicilien und in Polen gewinnt. Er kommt in beiden Ländern in den tertiären Gebirgsformationen als gediegener Schwefel vor (Schwefel, welcher mit keinem anderen Körper chemisch verbunden ist), verunreinigt mit verschiedenen Substanzen, von denen er durch Destillation getrennt wird. Der so gereinigte Schwefel wird entweder geschmolzen, und bei einer Temperatur, die dem Schmelzpunkte sehr nahe liegt, in hölzerne Formen gegossen, in denen er erkaltet oder noch einmal destillirt (§. 65 a.); er kömmt unter dem Namen Stangenschwefel im Handel vor.

Das Verhältnifs, in welchem der Schwefel sich mit andern Körpern verbindet, ist durch die Untersuchung seiner Verbindungen mit Sauerstoff (B. I. Abt. 2 §. 77) und mit Silber ermittelt; in der niedrigsten Oxydationsstufe sind als das Mittel mehrerer Versuche 100 Th. Sauerstoff mit 200,75 Th. Schwefel verbunden, und das Zeichen S (Sulphur) bedeutet daher diese Zahl (das Atomgewicht) und 1 Atom. $S = 200,75$.

Selen.

Eigenschaften des Selens.

70. Das Selen kann, so wie der Schwefel, fest, flüssig und gasförmig erhalten werden; fest ist es bei der gewöhnlichen Temperatur; etwas über 100° ist es vollkommen flüssig. Läfst man es schnell erkalten, so ist seine Oberfläche spiegelnd und metallgläzend, der Bruch muschlicht und glasartig; langsam erkaltet, ist die Oberfläche uneben und nicht mehr spiegelnd, der Bruch fein-

körnig und matt. Obgleich dieses auf eine Anlage zur Krystallbildung hindeutet, so gelingt es dennoch nicht, durch Schmelzen und langsames Erkalten Selenkrystalle zu erhalten. Alle Substanzen, die, so wie das Selen, ehe sie fest werden, zähe sind, krystallisiren schwierig; etwas über 100° ist das Selen flüssig, bei 100° halbflüssig, und darunter weich, so dafs man es zu den feinsten Fäden, wie Siegellack, ausziehen kann. Das Krystallisiren beruht darauf, dafs die einzelnen Theile eines Körpers sich nach einer bestimmten Richtung an einander legen; je leichtflüssiger die Substanz ist, also je beweglicher die einzelnen Theile sind, desto leichter können sie sich nach einer bestimmten Richtung an einander legen; je dickflüssiger oder je zäher eine Substanz ist, um so weniger findet dies Statt.

Aus Auflösungen, z. B. aus einer Auflösung des Selens in concentrirter Schwefelsäure, erhält man das Selen zwar in Krystallen, die jedoch schwer bestimmbar sind.

In dünne Fäden ausgezogen, oder wenn ein Tropfen flüssiges Selen zwischen zwei Glasplatten gedrückt wird, so dafs es nur eine sehr dünne Schicht bildet, ist es durchsichtig mit rubinrother Farbe. Die selenichte Säure, eine Oxydationsstufe des Selens, ist in Wasser löslich, und wird durch schweflichte Säure, indem diese ihr den Sauerstoff entzieht, mit dem sie sich zu Schwefelsäure verbindet, zersetzt; das Selen scheidet sich alsdann als ein schönes, rothes Pulver aus der Flüssigkeit aus. Gasförmiges Selen, durch atmosphärische Luft erkaltet, bildet gleichfalls ein feinvertheiltes Pulver, das sich zum Selen verhält, wie Schwefelblumen zum Schwefel, und zinnoberroth ist. Erwärmt backt ein solches feinvertheiltes Pulver zusammen, und die rothe Farbe erscheint alsdann viel intensiver. Das spec. Gewicht des Selens ist 4.

Das Selen kocht bei ungefähr 700°; das Selengas, welches sich alsdann bildet, ist gelb, etwas dunkler als Chlorgas.

Das Selen entzündet sich noch nicht bei seinem

Kochpunkte; es verfliegt, in offener Luft erhitzt, und bildet, indem das Gas durch die Luft erkaltet wird, einen rothen Rauch, welcher aus festem Selen besteht. Durch brennende Körper wird es entzündet; es brennt mit einer blauen Flamme, und verbreitet dann einen starken Rettichgeruch, der von einem Selenoxyd herrührt.

Verbindungen des Selens.

71. Aufser dieser wenig bekannten Oxydationsstufe giebt es noch zwei andere, eine selenichte Säure und eine Selensäure. Mit Wasserstoff verbindet sich Selen zu einem gasförmigen Körper, der dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlich ist; er wird in einer eigenen Abtheilung bei den Säuren beschrieben werden. Selen und Stickstoff verbinden sich nicht; eine Verbindung mit Kohle ist noch nicht bekannt. Mit Chlor, Brom und Jod kann man Selen leicht verbinden.

Gegen die übrigen Substanzen verhält sich das Selen dem Schwefel so ähnlich, dafs ich mit den Schwefelverbindungen zugleich die wichtigsten Selenverbindungen am besten anführen kann.

Das Selen gewinnt man theils aus Selenblei, einem Mineral, welches auf dem Harz vorkommt, theils aus dem Schlamm, der sich in den Bleikammern, die zur Darstellung der Schwefelsäure dienen, ansammelt. Beim Blei, und zwar beim Selenblei, werde ich die Darstellung des Selens anführen.

Durch mehrere Eigenschaften, die das Selen als einfacher Körper zeigt, ist es dem Schwefel, so wie den nicht metallischen Körpern, sehr ähnlich; durch andere nähert es sich den eigentlichen Metallen so sehr, dafs es zu dieser letzteren Klasse gezählt werden mufs. Hier durfte es nicht vom Schwefel getrennt werden, weil die Verbindungen, die das Selen und der Schwefel mit anderen Substanzen eingehen, das beste Beispiel geben, wie zwei Körper zwei Reihen von Verbindungen hervorbringen können, in denen die entsprechenden Glieder, wie z. B. in diesem Fall die Selensäure und Schwefelsäure, durch ihre Eigenschaften einander vollkommen

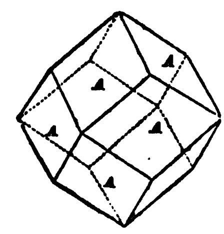
gleichen. Das Selen hat seinen Namen von σελήνη (Mond) erhalten. Se in chemischen Formeln bedeutet Selen; das Verhältnifs, in welchem Selen sich verbindet, ist aus der Gewichtszunahme desselben, wenn es mit Chlor gesättigt wird (s. §. 93.) ermittelt.

Se = 492,28.

Phosphor.

Eigenschaften des Phosphors.

72. Der Phosphor ist, wie der Schwefel und das Selen, nach Verschiedenheit der Temperatur, fest, flüssig und gasförmig. Bei 15 bis 20° ist er biegsam wie Wachs, beim Gefrierpunkte, und darunter, spröde und krystallinisch im Bruch. Aus einer Auflösung in Schwefelphosphor erhält man den Phosphor in grofsen Krystallen, wenn man dem Gewichte nach 2 Theile Phosphor und 1 Theil Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, und die flüssige Masse darauf erkalten läfst. Die Form dieser Krystalle ist ein Rhomben-Dodecaëder, ein von zwölf, einander ähnlichen Rhomben *A* begrenzter Körper. Aus durch Destillation gereinigtem Steinöl, welches man bis zum Kochen mit mehr Phosphor, als es aufzulösen vermag, erwärmt hat, erhält man gleichfalls beim Erkalten den Phosphor in Krystallen von derselben Form; eben so aus dem Chlorphosphor. Sowohl das Steinöl als der Schwefelphosphor und Chlorphosphor lösen, wie aus diesen Versuchen folgt, mehr Phosphor bei einer erhöhten, als bei einer niedrigeren Temperatur auf. Auch wenn man gröfsere Mengen flüssigen Phosphors langsam erkalten läfst, erhält man Krystalle.



Der Phosphor hat ein spec. Gewicht von 1,77; er ist fast ganz farblos mit einem unbedeutenden Stich in's Gelbe.

Bei 43° schmilzt er, und bei 290° kocht er und bildet ein farbloses Gas. Das spec. Gewicht des Phosphorgases beträgt 4,326.

Der Phosphor verbindet sich sehr leicht mit dem

Sauerstoff. Bis zu einer Temperatur von 75° erwärmt, fängt er heftig an zu brennen; nur ein wenig gerieben, entzündet er sich schon. Man mufs ihn daher, da besonders die Brandwunden, welche er erzeugt, zu den gefährlicheren gehören, mit grofser Vorsicht behandeln.

Wird Phosphor in einem Rohr, welches mit Wasserstoffgas oder einem andern, auf den Phosphor nicht chemisch einwirkenden, Gase gefüllt, oder auch luftleer ist, und nachher zugeschmolzen worden, dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird er roth und wenn ein Theil des Rohrs kälter ist wie der andere, so setzt er sich an diesem in rothen glänzenden Krystallen an.

Leuchten des Phosphors im Dunkeln.

73. Trocknet man ein Stückchen Phosphor mit Löschpapier ab und hält es einige Augenblicke in freier Luft, so sieht man am Tage, dafs ein kleiner Nebel den Phosphor umgiebt und in die Höhe steigt; im Finstern erscheint sowohl der Phosphor selbst, als der Nebel leuchtend. Schreibt man mit einem Stückchen Phosphor auf einen dunklen Grund, z. B. auf schwarzes Papier, so leuchtet die Schrift im Finstern; hat sie nach einiger Zeit aufgehört zu leuchten, so erscheint sie wieder, wenn man mit der Hand darüber fährt. Zwischen zwei Glasplatten erhält sich eine solche Schrift länger. Stellt man den Versuch in eingeschlossener atmosphärischer Luft an, so hört das Licht nach einiger Zeit auf; läfst man sauerstoffhaltige Luft wieder zutreten, so fängt das Leuchten wieder an. Das Leuchten entsteht durch eine langsame Verbindung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft, ist also ein langsames Verbrennen.

Im reinen Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor erst, wenn er bis 24° erwärmt wird; dann leuchtet er aber stark und entzündet sich leicht. Läfst man Phosphor mit Stickstoffgas, oder mit irgend einer anderen Gasart in Berührung, so leuchten diese Gasarten, wenn sie mit atmosphärischer Luft gemengt werden; denn so wie Wasser als Wassergas sich auch unter dem Gefrierpunkte mit Gasarten mengt, eben so mengt sich bei der gewöhn-

lichen Temperatur der Phosphor als Gas mit anderen Gasarten, jedoch nur in sehr kleiner Menge. Kömmt nun zu einem solchen Gemenge atmosphärische Luft, so verbindet sich der gasförmige Phosphor mit dem Sauerstoff derselben, und dadurch entsteht das Leuchten. Damit der Phosphor sich bei der gewöhnlichen Temperatur mit Sauerstoff verbinden könne, scheint es nothwendig zu sein, dafs das Sauerstoffgas sich im verdünnten Zustande befinde, wie in der atmosphärischen Luft dieses der Fall ist, in welcher es mit dem Stickstoffgase gemengt ist. So entzündet sich selbst der Phosphor in verdünnter Luft, z. B. unter der Glocke einer Luftpumpe, wenn er mit Harz bestreut oder auf Baumwolle gelegt wird; zu diesem Versuch ist es aber nothwendig, dafs die Verdünnung sehr schnell geschieht.

Verbindungen des Phosphors.

74. Das Leuchten des Phosphors bei der gewöhnlichen Temperatur ist interessant, weil man daraus sieht, dafs einige Körper sich, ohne dafs man sie zu erwärmen braucht, mit einander vereinigen können; statt dafs andere, z. B. das Selen und der Schwefel, noch nicht bei ihrem Kochpunkte, andere, z. B. das Eisen, erst bei einer starken Rothglühhitze sich mit Sauerstoff verbinden können. Bei diesem Leuchten des Phosphors bildet sich eine niedrigere Oxydationstufe, als wenn er mit starker Flamme brennt. Es ist also diese Erscheinung auch noch deswegen interessant, weil sie zeigt, dafs, je nachdem die Temperatur verschieden ist, bei welcher der Phosphor sich mit Sauerstoff verbindet, man zwei verschiedene Oxydationsstufen erhalten kann, beim Leuchten nämlich die phosphorichte Säure, beim Brennen die Phosphorsäure.

Aufser diesen beiden Oxydationssufen giebt es noch zwei andere, die unterphosphorichte Säure und das rothe Phosphoroxyd.

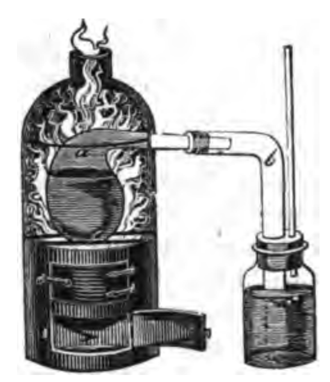
Die Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff und dem Schwefel will ich gleich anführen, die mit dem Chlor, Brom, Jod und dem Stickstoff bei diesen Körpern

und einige interessante Verbindungen, die er mit den Metallen eingeht, bei den Metallen.

Gewinnung des Phosphors.

75. Der Phosphor kommt in einigen Mineralien und in den meisten Pflanzen vor, und ist ein wichtiger Bestandtheil des thierischen Organismus; denn ein Hauptbestandtheil der Knochen ist phosphorsaure Kalkerde. Aus diesen stellt man den Phosphor am bequemsten dar. Zuerst brennt man sie so lange beim Zutritt der atmosphärischen Luft, bis sie ganz weifs geworden sind; dadurch werden die thierischen Bestandtheile, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen, fortgeschafft. Zu 3 Theilen der gebrannten Knochen, die aufser der phosphorsauren Kalkerde noch kohlensaure Kalkerde enthalten, setzt man, nachdem sie mit Wasser angerührt worden sind, 2 Theile Schwefelsäure unter fortdauerdem Umrühren hinzu, dann 15 Theile Wasser, und läfst die Masse einen Tag stehen. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der ganzen Menge Kalkerde, welche mit der Kohlensäure und mit einem Theile der Kalkerde, die mit der Phosphorsäure verbunden war; der andere Theil phosphorsaurer Kalkerde erhält dadurch eine gröfsere Menge Phosphorsäure, und es wird saure phosphorsaure Kalkerde gebildet. Die schwefelsaure Kalkerde bleibt als unlöslicher Rückstand zurück, denn 1 Th. derselben erfordert 500 Th. Wasser zur Auflösung. Die saure phosphorsaure Kalkerde löst sich dagegen sehr leicht in Wasser auf; die Auflösung derselben trennt man von der schwefelsauren Kalkerde, indem man sie durch einen leinenen Beutel filtrirt, den man nachher stark auspreſst. Den zurückbleibenden schwefelsauren Kalk kann man noch einmal mit heifsem Wasser anrühren, filtriren und auspressen. Die Auflösung wird durch Einkochen concentrirt, und zuletzt, nachdem der schwefelsaure Kalk, welcher sich noch ausscheidet, durch Filtration davon getrennt worden ist, in einem Kessel von Kupfer so stark eingedickt, dafs sie wie ein Syrup fliefst; dann setzt man nach und nach so viel Kohle hinzu, bis das Gewicht dersel-

ben den vierten Theil der angewandten Kochen beträgt,



und erhitzt das Gemenge, unter fortdauerndem Umrühren, bis zum schwachen Rothglühen. Man bringt es nun schnell in eine steinerne Retorte *a*, an deren Hals ein weites kupfernes Rohr *b* so befestigt ist, daſs es über den Hals herübergreift. Das andere Ende dieses Rohres, das in einen rechten Winkel gebogen ist, geht in eine Flasche mit Wasser, doch so, daſs es nur wenige Linien in das Wasser hineintaucht. In die Flasche ist es durch einen Kork eingepaſst, durch den noch ein Glasrohr geht, um die sich entwickelnden Gasarten abzuleiten. Die steinerne Retorte wird in einen gut ziehenden Windofen gestellt. Zuerst wird langsam angefeuert, dann wird nach und nach der ganze Ofen mit Kohlen gefüllt. Da der saure phosphorsaure Kalk Wasser chemisch gebunden zurückhält, so wird dieses zuerst zersetzt, indem Kohlenoxydgas und Wasserstoff sich entwickeln; dann wird die saure phosphorsaure Kalkerde so zersetzt, daſs gewöhnliche phosphorsaure Kalkerde zurückbleibt, indem zwei Drittel der Phosphorsäure zerlegt werden. Der Sauerstoff dieser Phosphorsäure verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenoxydgas, welches luftförmig entweicht, und der Phosphor entwickelt sich als Gas, welches im Halse der Retorte und im kupfernen Rohre zu flüssigem Phosphor verdichtet wird, der in's Wasser hinunterflieſst und auf dem Boden der Flasche sich ansammelt. Das kupferne Rohr geht nur eine Linie tief in's Wasser der Flasche, damit, wenn durch irgend einen Zufall die Retorte erkaltet wird, das Wasser nicht bis in die heiſse Retorte zurücktreten kann. Es wird, wenn ein solcher Fall eintritt, nur so viel Wasser in die Höhe steigen, als einer

Höhe von zwei Linien in der Flasche entspricht, und welches etwa bis zwei Zoll hoch in's kupferne Rohr hinaufreichen würde; nachher aber wird nur atmosphärische Luft hineintreten, wodurch zwar etwas Phosphor verbrennt, die Operation aber nicht gestört wird. Wenn man Phosphorsäure statt saurer phosphorsaurer Kalkerde anwendet, so verflüchtigt sie sich fast ganz, ohne zersetzt zu werden. Von 9 Pfund gebrannten Knochen erhält man 1 Pfund Phosphor.

Reinigung des Phosphors.

Den erhaltenen Phosphor legt man in ein Stück sämisches Leder, welches man zu einem Beutel zusammenlegt, den man zubindet, und drückt ihn, indem man den Beutel in warmes Wasser legt, durch die Poren des Leders; man zerschneidet ihn darauf in Stückchen und legt ihn in Glasröhren, die die Weite der käuflichen Phosphorstücke haben, an dem einen Ende etwas enger als am andern sind und oben mit einem Trichter versehen sein können. Das engere Ende ist mit einem Pfropfen verschlossen. In das Rohr, das mit Phosphorstückchen gefüllt ist, giefst man so viel Wasser, als hineingeht, damit sich diese nicht entzünden, und stellt es in kochendheifses Wasser. Der Phosphor schmilzt, und die Unreinigkeiten, welche er etwa noch enthält, schwimmen oben auf dem flüssigen Phosphor; dann wird das Rohr in kaltes Wasser gestellt, und wenn der Phosphor fest geworden ist, nimmt man den Kork weg und stöfst den Phosphor aus dem Rohre heraus. Den oberen Theil der Phosphorstange, an welchem sich die Unreinigkeiten befinden, schneidet man ab. Die grofse Menge Phosphor, welche jetzt verbraucht wird, hat zu grofsartigen Fabrikeinrichtungen Veranlassung gegeben. In diesen wird der rohe Phosphor durch Destillation gereinigt und dann in Stangen geformt.

Den Phosphor mufs man unter Wasser aufbewahren; geschieht dieses mehrere Jahre hindurch, so bildet sich eine weifse Rinde. Diese weifse Rinde entsteht auf ähnliche Weise aus dem durchsichtigen Phosphor, wie der

undurchsichtige Stangenschwefel aus dem durchsichtigen (p. 53. §. 59.); sie besteht also blos aus Phosphor. Sieht der Phosphor roth aus, oder hat er eine weifse Rinde, so erhält man ihn wieder vollkommen klar, wenn er unter Wasser, wozu man etwas Salpetersäure hinzusetzt, bis zum Kochen des Wassers erwärmt wird.

Anwendung des Phosphors als Gift.

76. Der Phosphor gehört zu den stärksten Giften; eine bedeutende Menge wird davon verwandt, um Mäuse, Ratten und andere schädliche Thiere zu tödten, indem man ihn mit Mehl und Wasser mengt. Um dies zu bewirken, übergiefst man den Phosphor in einem metallenen Mörser mit heifsem Wasser und setzt unter fortdauerndem und sorgfältigem Umrühren das Mehl hinzu. Auf 3 Th. Roggenmehl nimmt man $3\frac{1}{2}$ Th., auf 3 Th. Weizenmehl $2\frac{1}{2}$ Th. Wasser und $\frac{1}{24}$ Phosphor. Den Brei kann man auf Brod, gebratene Speckschwarte u. s. w. auftragen; er ist viel weniger Gefahr bringend als die arsenichte Säure, die man früher anwandte. Wegen seiner leichten Entzündlichkeit wendet man den Phosphor zu Feuerzeugen an. 2 Th. Gummi reibt man mit 1 Th. Phosphor und der nöthigen Menge Wasser zusammen und mengt dazu etwas mehr als 2 Th. braunes Bleioxyd. In die breiartige Masse taucht man die Spitze von den Hölzchen ein, die vorher in flüssigen Schwefel getaucht waren. Durch die Wärme, welche beim Reiben an einen rauhen Körper entsteht, entzündet sich der Phosphor und dieser den Schwefel. Statt die Hölzchen in Schwefel zu tauchen, tränkt man sie jetzt ganz mit weifsem Wachs. Auch auf Zündschwamm trägt man jenes Gemenge auf.

Phosphor (*φωςφόρος*) heifst Lichtträger, Lichtbringer, von *φῶς* (Licht) und *φέρω* (ich trage).

Das Verbindungsverhältnifs des Phosphors wurde durch Untersuchung der Phosphorsäure bestimmt (s. u. I, 2. die Säuren des Phosphors).

$$P = 392{,}04.$$

Phosphor und Wasserstoff.

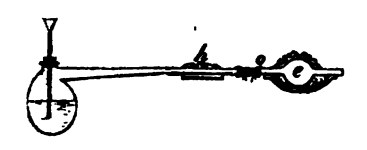
77. Phosphor und Wasserstoff erhält man in drei Verhältnissen mit einander verbunden: zu einem festen, flüssigen und gasförmigen Körper.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Die flüssige Verbindung erhält man, wenn man an einem nur wenig hellen Orte ein Gemenge von Phosphorcalcium mit phosphorsaurer Kalkerde, $2.\dot{C}a^2\ddot{\bar{P}}$ und $5.Ca^2P$, Phosphorkalk genannt (s. Th. II. Phosphorcalcium), durch ein Glasrohr in eine tubulirte Retorte, die bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser gefüllt ist und gelinde erwärmt wird, hineinschüttet. Das Rohr geht durch den Tubulus der Retorte bis in das Wasser. Zuerst wirft man ein wenig Phosphorkalk hinein, der Phosphorwasserstoff treibt die Luft aus der Retorte aus, dann verbindet man den Hals derselben mit einem Kugelrohr *e*, welches in einer kaltmachenden Mischung liegt, und schüttet größere Mengen Phosphorkalk in die Retorte. In der Kugel des Rohrs verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff, welchen man, indem man beide Enden des Rohrs zuschmilzt, zu Versuchen verwenden kann.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Darstellung.



Er ist farblos und durchsichtig, bei — 20° noch nicht fest, bei + 30° — 40° kocht er, indem er sich zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, mit der Luft in Berührung gebracht entzündet er sich sogleich; unter Einwirkung des Sonnenlichts zerlegt er sich in luftförmigen und festen Phosphorwasserstoff. In sehr geringer Menge einer brennbaren Gasart beigemengt, macht er diese entzündlich. Wie das Wasserstoffsuperoxyd wird er in Berührung mit vielen Substanzen zerlegt, ohne dafs diese dabei eine Veränderung erleiden, also durch Contact. Eine kleine Menge Salzsäure reicht hin, jede beliebige Menge dieses Phosphorwasserstoffs zu zerlegen. Eben so arsenichte Säure, gepulverter Gyps u. s. w. Durch die Bestimmung des

Eigenschaften.

festen und gasförmigen Phosphorwasserstoffs, welche sich bei der Zersetzung bilden, hat man gefunden, dafs der flüssige aus 1 Antheil Phosphor und 2 Antheilen Wasserstoff, also aus PH^2, besteht. Er hat sich also gebildet, indem das Phosphorcalcium durch Wasser zersetzt wurde und Kalkerde sich bildete, Ca^2P und $2\dot{H}=2\dot{C}a$ und PH^2.

Fester Phosphorwasserstoff.

77 a. Den festen Phosphorwasserstoff erhält man bei Zerlegung des flüssigen, am besten vermittelst Salzsäure. Frisch bereitet ist er hellgelb, geruchlos, an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bei 200° entzündet er sich darin. Beim Ausschlufs der Luft erhitzt, zerlegt es sich in Phosphor und gasförmigen Phosphorwasserstoff. Mit Salpetersäure giebt er Phosphorsäure und Wasser, mit metallischem Kupfer erhitzt, Phosphorkupfer und Wasserstoff. Aus der Bestimmung des Wasserstoffs und der Phosphorsäure findet man, dafs er aus P^2H besteht.

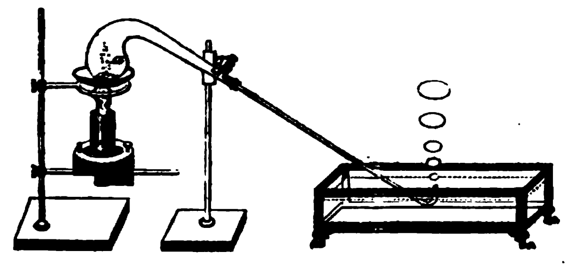
Gasförmiger Phosphorwasserstoff.

77 b. Den luftförmigen Phosphorwasserstoff erhält man am reinsten, wenn man Phosphorkalk durch rauchende Salzsäure zerlegt. Er ist farblos, hat einen höchst unangenehmen, dem von faulen Fischen ähnlichen Geruch; vom Wasser wird er ein wenig aufgelöst und theilt diesem den Geruch mit. Mit der Luft in Berührung entzündet er sich nicht von selbst, bei 100° jedoch tritt die Entzündung ein. Mit den Basen verbindet er sich nicht. Einige Metalloxyde, sowohl für sich, als auch an Säuren gebunden, werden durch ihn zersetzt, indem sich Wasser und bald Phosphormetalle, bald Phosphorsäure, indem das Metall ausgeschieden wird, bilden; der reine Phosphorwasserstoff wird von den Auflösungen dieser Salze vollständig absorbirt. Mit einigen Chlorverbindungen, z. B. mit Antimonchlorid verbindet er sich, eben so mit Jodwasserstoff und Bromwasserstoff, und zwar mit diesen zu schön krystallisirenden Verbindungen, welche durch Wasser zerlegt werden, indem Phosphorwasserstoff entweicht. Das spec. Gewicht

Eigenschaften.

des gasförmigen Phosphorwasserstoffs hat man sehr nahe zu 1,185 gefunden, es besteht also 1 Maafs desselben aus $\frac{1}{4}$ M. Phosphorgas und $1\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas oder aus PH^3. Bei der Zerlegung des flüssigen Phosphorwasserstoffs bilden sich aus 5 Antheilen desselben 3 Antheile gasförmiger und 1 Antheil fester, $5.PH^2 = 3.PH^3$ und P^2H.

Weniger rein, besonders mit Wasserstoff gemengt, erhält man den gasförmigen Phosphorwasserstoff, wenn man Phosphor und eine Auflösung von Kali zusammen erhitzt. Man wendet dazu eine kleine Retorte *a* an,



welche mit einem Glasrohre durch einen gut schliefsenden Kork verbunden ist, und im Sandbade über einer Spirituslampe erhitzt wird. Diese füllt man bis etwas über die Hälfte mit einer Auflösung von reinem Kali oder Natron, welche man sich aus gleichen Theilen Kali oder Natron und Wasser bereitet, und schüttet dann eine kleine Menge Phosphor hinein. So wie das Wasser durch Zink allein nicht zersetzt wird (§. 20.), sondern erst nur dann, wenn die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff durch die Verwandtschaft der hinzugesetzten Schwefelsäure zum Zinkoxyd vermehrt wird, eben so verhält sich auch bei diesem Versuche das Wasser zum Phosphor. Phosphor allein zersetzt das Wasser nicht, kömmt aber noch die Verwandtschaft des Kali zur unterphosphorichten Säure hinzu, so findet die Zersetzung des Wassers Statt. Der Sauerstoff desselben oxydirt einen Theil des Phosphors zu unterphosphorichter Säure, welche sich mit dem Kali verbindet; ein anderer Theil des Phosphors verbindet

sich mit dem Wasserstoff zu dem gasförmigen Phosphorwasserstoff, welcher vom Phosphor in Blasen in die Höhe steigt.

Entzündlichkeit des gasförmigen Phosphorwasserstoffs.

78. Die ersten Blasen entzünden sich in der Luft, die noch in der Retorte enthalten ist, wodurch Explosionen entstehen; man verschliefst die Retorte mit dem Kork deswegen nicht eher, als bis an der Oeffnung das Phosphorwasserstoffgas brennt. Aus diesem Grunde erwärmt man die Retorte auch nur langsam, damit sich keine grofsen Blasen bilden. Läfst man das Glasrohr bis unter die Oberfläche des Wassers gehen, so entzünden sich die Blasen, sobald sie in die Luft kommen, mit einem kleinen Knall, und ein schön gewundener Ring von dickem Rauch (Phosphorsäure) bildet sich und steigt in die Höhe. Stellt man einen Cylinder mit Sauerstoffgas über die Oeffnung des Glasrohres, so entzüuden sich die Blasen im Sauerstoffgase mit einem intensiven Licht. Bei diesem recht schönen Versuch mufs man jedoch den Cylinder mit einem Korbe von Eisendraht umgeben, weil häufig dadurch, dafs, nachdem einige Blasen sich nicht entzündet und mit dem Sauerstoffgase gemengt haben, eine gleich darauf sich entwickelnde Blase sich und das Gemenge entzündet und eine heftige Explosion hervorbringt.

79. Kocht man eine Auflösung von unterphosphorichtsaurem Kali mit einem Ueberschufs von Kali, so wird das Wasser zerlegt, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit der unterphosphorichten Säure, welche damit die höchste Oxydationsstufe des Phosphors, die Phosphorsäure, bildet, und der Wasserstoff entweicht als Gas. Diese Zerlegung findet gleichfalls Statt, während Phosphorwasserstoff auf die angeführte Weise entwickelt wird. Uebergiefst man den festen Phosphorwasserstoff mit einer alkoholischen Kalilösung, so löst sich derselbe auf, indem sich gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit etwas Wasserstoff gemengt, entwickelt und man erhält eine rothe Auflösung, die nach einiger Zeit und beim Erwärmen sehr schnell sich entfärbt, indem reines Wasser-

stoffgas sich entwickelt und unterphosphorichtsaures Kali zurückbleibt.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man unterphosphorichte oder phosphorichte Säure erhitzt. Die Säure und das Wasser, welches mit den Säuren verbunden ist (denn sie sind wasserhaltig), werden alsdann zugleich zersetzt, ein Theil der Säure giebt einen Theil ihres Phosphors ab, der sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu luftförmigem Phosphorwasserstoff verbindet, und Phosphorsäure bleibt zurück; der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit einem andern Theil der Säure zu Phosphorsäure, so dafs auf doppelte Weise Phosphorsäure gebildet wird. Das Phosphorwasserstoffgas, auf diese Weise dargestellt, entzündet sich nicht von selbst; läfst man es jedoch, besonders mit etwas atmosphärischer Luft, eine Zeit lang stehen, so entzündet es sich von selbst; auf der andern Seite verliert auch das selbstentzündliche Gas diese Eigenschaft, wenn es lange aufbewahrt wird, ohne dafs es sich zersetzt. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs die Eigenschaft dieser Gasart, sich zu entzünden, von einer kleinen Quantität Phosphor herrühre, welche, um die Entzündung hervorzubringen, so unbedeutend sein kann, dafs sie darin nicht weiter nachzuweisen ist. Der Phosphor kann gasförmig damit gemengt sein, oder mechanisch darin schweben, wie sogenannte Sonnenstäubchen in der Luft; und solcher mechanisch gemengter Phosphor kann bald mehr, bald weniger entzündlich sein, wie dieses bei der Entzündung der Körper in der Luft von vielen andern Substanzen angeführt werden wird. Auch kann man das Phosphorwasserstoffgas, welches seine Entzündlichkeit verloren hat, durch einen Zusatz von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{10000}$ Stickstoffoxyd entzündlich machen. Es ist bekannt, dafs, wenn Wasserstoffgas selbst bei einer niedrigen Temperatur mit Phosphor in Berührung steht, es von diesem etwas aufnimmt und, wenn man es in die Luft treten läfst, leuchtet, welches offenbar von einer Verbrennung des

darin enthaltenen Phosphordampfes herrührt. Auch kann dem luftförmigen Phosphorwasserstoff etwas von dem entzündlichen, PH^2, beigemengt sein, und in andern Fällen kann das Phosphorwasserstoffgas, bei seiner Ausscheidung durch den chemischen Prozefs, eine Temperatur von mehr als 100° haben und dadurch entzündlich werden.

Phosphor und Schwefel.

Phosphor und Schwefel.

80. Schwefel und Phosphor verbinden sich in mehreren Verhältnissen. Durch die Art, wie man diese Verbindungen erhält, und durch ihre Eigenschaften sind sie von ganz besonderer Wichtigkeit für die Theorie der Chemie geworden.

P^2S.

Die Verbindung, welche am wenigsten Schwefel enthält und aus P^2S besteht, erhält man, wenn man im Wasserbade beide Substanzen in diesem Verhältnifs zusammenschmilzt. Bei 0° ist sie flüssig wie Oel, klar und farblos, etwas unter 0° erstarrt sie zu feinen Nadeln; sie läfst sich unverändert überdestilliren, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und entzündet sich leicht an der Luft.

PS.

80a. Eine Verbindung von PS erhält man, wenn man ähnlich wie bei der vorhergehenden verfährt. Sie ist dieser auch sehr ähnlich, nur erstarrt sie bei einer etwas niedrigern Temperatur; auch sie destillirt unverändert über.

80b. Erhitzt man die letztere Verbindung mit wasserfreiem kohlensaurem Natron, beim Ausschlufs der Luft, in einem Glasrohr, bis die Masse tief roth geworden ist, und wirft das Glasrohr mit der Masse nach dem Erkalten in Wasser, so lösen sich die Producte, welche durch Einwirkung des Schwefelphosphors auf das kohlensaure Natron entstanden sind, auf und eine zinnoberrothe Masse bleibt zurück, die mit kaltem, ausgekochten Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Sie ist geruchlos und

undurchsichtig, unter dem Mikroskop erscheint sie krystallinisch, beim Ausschlufs von Sauerstoff erhitzt wird sie dunkler, verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, und in die Vorlage geht der flüssige Schwefelphosphor, P^2S, über. Ein anderes Produkt bildet sich nicht dabei, der feste rothe Körper hat sich also durch Destillation in den flüssigen umgeändert.

80c. Erhitzt man auf nassem Wege bereitetes Schwefelmangan (s. Bd. II.), welches in einem Strom von Schwefelwasserstoff entwässert ist, mit flüssigem Schwefelphosphor, PS, so verbindet er sich damit unter Wärmeentwickelung zu einem gelbgrünen Körper; übergiefst man diesen mit Salzsäure, so löst sich das Schwefelmangan, indem es zersetzt wird, auf und ein pomeranzengelber Körper scheidet sich aus, der ausgewaschen und an der Luft getrocknet wird. Erst jenseits 100° entzündet er sich, beim Ausschlufs der Luft erhitzt, verflüchtigt er sich ohne zu schmelzen und der flüssige Schwefelphosphor, PS, destillirt über, ohne dafs sich dabei andere Produkte bilden, so dafs auch dieser Körper durch eine erhöhte Temperatur in die entsprechende flüssige Modification übergeht. MnS+PS.

80d. Schwefelzink, auf ähnliche Weise mit PS erhitzt, verbindet sich ebenfalls damit und giebt eine rothe Verbindung, welche mit Salzsäure zersetzt, einen Rückstand von derselben Farbe hinterläfst, der aus P^3S^2 besteht, und erhitzt eine eben so zusammengesetzte Flüssigkeit giebt. P^3S^2.

80e. PS^3 erhält man, wenn man den festen PS mit 2S mengt und das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Die Verbindung geschieht unter Wärmeentwickelung; die Masse schmilzt nachher ruhig, destillirt unverändert über und das Uebergegangene ist nach dem Erkalten etwas durchsichtig und nicht krystallinisch; an der Luft zersetzt es sich schnell. Man erhält dieselbe Substanz, wenn man die Manganverbindung, MnS+PS, mit 2S der Destillation unterwirft.

80f. PS^6 bildet sich, wenn der feste PS oder MnS+PS PS^6.

mit 4S gemengt und der Destillation unterworfen wird. Sublimirt man die Verbindung langsam, so bilden sich durchsichtige gelbe Krystalle; geschmolzen und langsam erkaltet, erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Sie löst sich schnell und leicht in kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak auf, indem sie, was auch bei den übrigen Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor der Fall ist, zersetzt wird; beim Zusatz von Säuren zu dieser Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Schwefel scheidet sich aus und Phosphorsäure bleibt in der Auflösung.

PS^{12}.

80g. Löst man etwas Schwefel in dem flüssigen Schwefelphosphor, PS, in der Wärme auf, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von sehr wenig Phosphor mit Schwefel heraus, PS^{12}. Diese erhält man auch, wenn S in PS im Wasserbade gelöst und darin erkalten gelassen wird, in grofsen und schönen Krystallen, die dieselbe Form und dieselben secundären Flächen haben wie der Schwefel selbst.

Verbindungen des PS mit andern Schwefelmetallen.

80h. Aehnlich zusammengesetzte Verbindungen wie die des Schwefelmangans mit dem Schwefelphosphor erhält man, wenn man mehrere fein vertheilte Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, mit dem flüssigen Schwefelphosphor, PS, in Wasserstoffgas schwach erhitzt. Stark erhitzt geben sie entweder die ganze Menge oder die Hälfte des Schwefels ab. Die Quecksilberverbindung HgS + PS kann man durch Sublimation in rothen Krystallen erhalten. Schmilzt man 1 Atom dieser Verbindungen mit 2S zusammen, so erhält man Verbindungen der Schwefelmetalle mit PS^3 und schmilzt man sie mit 4S, so bilden sich Verbindungen der Schwefelmetalle mit PS^5. Bei den letzteren sublimirt sich die Hälfte des Schwefelphosphors in Krystallen, so dafs z. B. die Quecksilberverbindung, die in glänzenden gelben Krystallen sublimirt, aus $2HgS + PS^5$ besteht.

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Phosphor verhalten sich also zu andern Schwefelmetallen wie Säuren.

Die Verbindungen mit dem Schwefelkalium und Schwefelnatrium haben nur geringe Beständigkeit.

Bei einer Temperatur unter 100° verbindet sich der Schwefel mit dem Phosphor nicht zu PS^3 und PS^6, erhitzt man jedoch die flüssigen Verbindungen, P^2S und PS, mit überschüssigem Schwefel über 100°, so findet eine Verbindung mit einer heftigen und gefahrvollen Explosion Statt, die Gefäfse werden zertrümmert und an den Bruchstükken derselben findet man einen Ueberzug von PS^6. In dieser Verbindung, die man durch erhöhte Temperatur erhält, so wie in den anderen festen Verbindungen, P^2S und PS, und den damit dargestellten höheren Schwefelungsstufen sind unstreitig die Elemente zu innigern Verbindungen vereinigt.

Chlor.

81. Das Chlor ist bei der gewöhnlichen Temperatur ein gasförmiger Körper, der sich vom Sauerstoffgase, Wasserstoffgase und Stickstoffgase, welche farblos sind, durch eine eigenthümliche Farbe unterscheidet, von der diese Gasart ihren Namen hat, denn χλωρὸς heifst gelblichgrün. Athmet man Stickstoffgas oder Wasserstoffgas ein, so hört das Leben auf, nicht, weil diese Gasarten tödtlich sind, sondern weil in den Lungen alsdann der chemische Procefs, welcher nur durch den Sauerstoff hervorgebracht werden kann, und der zur Erhaltung des thierischen Lebens eine nothwendige Bedingung ist, nicht Statt finden kann. Das Chlor dagegen tödtet, wenn es in gröfserer Masse eingeathmet wird, als ein Gift; in kleinen Mengen eingeathmet bringt es ein Gefühl von Trokkenheit in der Nase, Husten und Beklemmung hervor. Diese Symptome gehen leicht in Schnupfen, der mit Kopfweh und einem gelinden Fieber verbunden ist, über.

Eigenschaften des Chlors.

Farbe.

Gefahr beim Einathmen.

Das Chlorgas ist fast $2\frac{1}{2}$ Mal schwerer als atmosphärische Luft, denn sein spec. Gewicht beträgt 2,45.

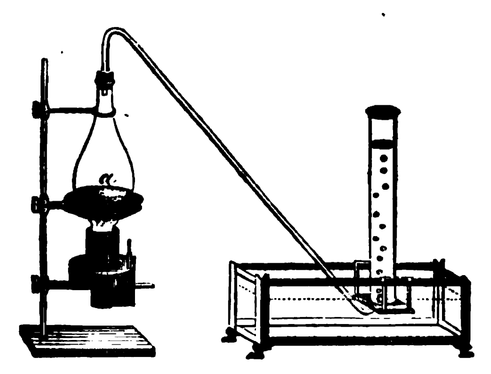
Spec. Gewicht.

Flüssiges Chlor.

Wird das Chlorgas so zusammengedrückt, dafs es nur den vierten oder fünften Theil seines vorigen Raums einnimmt, so wird es tropfbar-flüssig. Das flüssige Chlor ist gelblichgrün, hat ein spec. Gewicht von 1,33, und ist bisher noch bei keiner Temperatur im festen Zustande dargestellt worden.

Darstellung des Chlors.

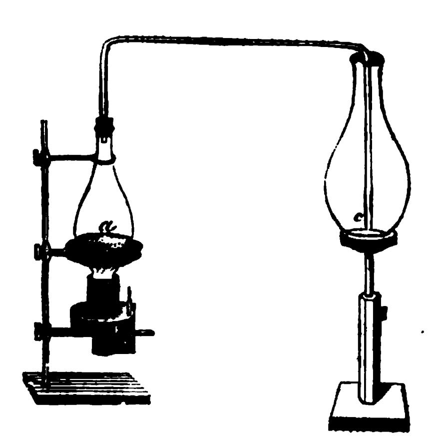
82. Das Chlorgas verschafft man sich im Kleinen am leichtesten, wenn man Mangansuperoxyd mit Salzsäure übergiefst und erwärmt. Salzsäure ist der gewöhnliche Name für die in Wasser aufgelöste Verbindung von Chlor mit dem Wasserstoff. Der ganze Sauerstoffgehalt des Mangansuperoxyds verbindet sich mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs; das Mangan aber kann sich nur mit der Hälfte des so freiwerdenden Chlors verbinden, die andere Hälfte entweicht daher als Gas. Man entwickelt es in einem etwas geräumigen Glaskolben, welchen man in Sand, oder besser in Wasser über einer



Spirituslampe erhitzt. Das Mangansuperoxyd schüttet man sehr fein gepulvert hinein, und giefst nachher auf einmal die Säure hinzu, welche man mit so viel Wasser verdünnt, dafs sie nicht mehr raucht, auf 1 Th. Mangansuperoxyd nämlich 6 Th. Säure von 1,16 spec. Gewicht. Nimmt man 2 Th. Mangansuperoxyd, 6 Th. Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht und 2 Th. Schwefelsäure, so giebt das Superoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an die Salz-

säure ab, und man erhält den ganzen Chlorgehalt derselben als gasförmiges Chlor, indem schwefelsaures Manganoxydul zurückbleibt; $\ddot{Mn}$, $\dot{Ħ}\dddot{S}$, $ĦGl$ und Wasser = $\dot{Mn},\dddot{S}$, Cl und Wasser. Die Entwickelung des Chlors findet bei diesem Verhältnifs ohne Steigen Statt. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur findet eine Einwirkung der Salzsäure auf Mangansuperoxyd Statt, wobei aber nur ein Viertel des freiwerdenden Chlors sich entwickelt, indem Manganchlorid sich bildet, welches dem Oxyd entspricht, und das man schon an der rothen Farbe der Auflösung erkennen kann.

Zu vielen Versuchen kann man das Chlor über Wasser auffangen, dann mufs es aber schnell verwandt werden, weil es sonst vom Wasser absorbirt wird. Ueber Quecksilber kann man es nicht auffangen, weil es sich bei der gewönlichen Temperatur der Luft schon damit verbindet. Will man einen Kolben damit füllen, so biegt man das Glasrohr, aus dem es sich entwickelt, so, dafs das eine Ende desselben bis auf den Boden des Kolbens *c* geht. Das Chlor, welches sich entwickelt, treibt



die atmosphärische Luft, da es viel schwerer als diese ist, zuerst aus dem Kolben heraus, und man beendigt

den Versuch, wenn das Chlor, was man leicht durch die Farbe bemerkt, bis zum Halse des Kolbens gestiegen ist.

Aus dem Kochsalz kann man gleichfalls das Chlor leicht gewinnen; das Kochsalz besteht nämlich aus Chlor und Natrium, welches ein einfacher Körper ist, der zu den Metallen gehört. Mit dem Kochsalz mengt man Mangansuperoxyd, und giefst, nachdem man das Gemenge in einen Kolben geschüttet hat, verdünnte Schwefelsäure darauf. Wird der Kolben gelinde erhitzt, so entwickelt sich Chlor als Gas, und schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Natron (Natriumoxyd) bleiben zurück. Es wäre möglich, dafs bei dieser Zersetzung das Mangansuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs sogleich an das Natrium abgiebt; da aber Mangansuperoxyd und Kochsalz feste Substanzen sind, ihre Theile also nicht in unmittelbare Berührung kommen können, und weil, wenn man concentrirte Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und Kochsalz auf einander wirken läfst, hauptsächlich Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt, so findet wahrscheinlich zuerst eine Zersetzung des Kochsalzes Statt, wodurch schwefelsaures Natron (Natriumoxyd) und Salzsäure (Chlorwasserstoff) gebildet werden. Die Salzsäure, die sich in der Flüssigkeit auflöst, wirkt nun auf Mangansuperoxyd, wie bei dem Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure. Die Entwickelung des Chlors erfolgt am besten, wenn man auf 3 Theile Kochsalz, 2 Theile Mangansuperoxyd und $7\frac{1}{2}$ Theile Schwefelsäure, welche mit 4 Theilen Wasser verdünnt werden, nimmt.

Will man Chlor in gröfserer Menge darstellen, so wendet man dazu einen grofsen Kolben an, den man in einem Sandbade erhitzt; dieses Sandbad stellt man in einen grofsen Ofen, welcher dem, bei der Phosphordarstellung, angewandten ähnlich ist. Da es schwer ist, einen Kork auf einen grofsen Kolben luftdicht aufzupassen, so ist es gut, wenn man sich einen kleinen Einsatz von Blei machen läfst, für den man nachher den Kolben so aus-

sucht, dafs der Ansatz desselben ungefähr auf den Hals des Kolbens pafst, den man mit einer Sprengkohle rund absprengt. Den Einsatz kittet man ein, und in das runde Loch, was in diesen eingebohrt ist, kann alsdann der Kork mit dem Glasrohre luftdicht eingepafst werden. Wie man Chlor in einem noch gröfseren Maafsstabe zur Bereitung des Chlorkalks entwickelt, wird beim Chlorkalk angeführt werden.

Löslichkeit des Chlors in Wasser.

83. Ein Maafs Wasser löst bei 0° 1,75 bei 14° 2,5 Maafs Chlorgas auf; eine gesättigte Auflösung erhält man, wenn man in ausgekochtes Wasser, womit man eine Flasche füllt, so lange Chlor hineinströmen läfst, als noch etwas absorbirt wird; die gesättigte Auflösung ist grünlich gelb. Für medicinische Zwecke bereitet man diese Auflösung am zweckmäfsigsten, indem man in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser sehr langsam und so lange Chlor hineinleitet, als noch etwas aufgenommen wird; da es dabei nicht zu vermeiden ist, dafs viel Chlorgas entweicht, so mufs man diese Operation im Freien vornehmen oder sonst für die Beseitigung dieses Chlorgases durch Luftzug oder absorbirende Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol oder Ammoniak sorgen. Im Grofsen bereitet man zum Bleichen eine Chlorauflösung, indem man in ein grofses Gefäfs, welches mit Glasstücken gefüllt ist, von oben Wasser hineinfliefsen läfst, und von unten Chlor dem hinuntertröpfelnden Wasser entgegen leitet; die gesättigte Auflösung läfst man fortdauernd unten aus dem Gefäfs abfliefsen.

Verbindungen des Chlors.

84. Das Chlor hat eine grofse Verwandtschaft zu anderen einfachen Körpern, zu vielen sogar eine gröfsere als der Sauerstoff. Chlor zersetzt z. B., wenn es mit Kali, Natron und mehreren anderen Metalloxyden erhitzt wird, diese Verbindungen so, dafs ein Chlormetall sich bildet und Sauerstoff als Gas sich entwickelt. Man kann diesen Versuch leicht in einer Kugel machen, in welche man das Metalloxyd hineinlegt und erhitzt, indem man Chlor darüber streichen läfst; eben so, wie es bei der

Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoffgas geschah. Dagegen wird die Thonerde nicht vom Chlor zersetzt, denn zum Metall der Thonerde hat der Sauerstoff gröſsere Verwandtschaft.

Mit vielen Metallen verbindet sich das Chlor, ohne daſs man sie zu erhitzen braucht, unter Entwickelung von Wärme und Licht. So entsteht z. B. ein Feuerregen, wenn man in eine Glocke oder in einen Kolben, welche mit Chlorgas gefüllt sind, fein gepulvertes Antimon hineinstreut.

Geht das Chlor zwei Verbindungen mit demselben Körper ein, so nennt man die Verbindung, welche am wenigsten Chlor enthält, Chlorür, welche am meisten Chlor enthält, Chlorid.

Chlor verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen, welche Säuren sind, werde ich bei den übrigen Säuren beschreiben.

Chlor und Wasserstoff.

85. Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor nur in einem Verhältniſs, zu Chlorwasserstoff, dessen Auflösung in Wasser unter dem Namen Salzsäure bekannt, und eine der wichtigsten Säuren für den Chemiker ist; ich werde sie daher bei den Säuren ausführlich abhandeln. Mengt man 1 Maaſs Chlorgas und 1 Maaſs Wasserstoffgas mit einander, und entzündet das Gemenge durch einen brennenden Körper, oder durch den electrischen Funken, so findet die Verbindung mit Detonation Statt, und es bildet sich, wenn die Gasarten feucht waren, oder überhaupt Wasser hinzukömmt, ein weiſser Rauch, Salzsäure. Mengt man beide Gasarten mit einander im Dunkeln oder beim Feuerlicht, so verbinden sie sich nicht; wird das Gemenge dem Tageslichte ausgesetzt, so findet die Verbindung langsam Statt, und wenn man in das Gefäſs etwas Wasser hineinbringt, und genau von jeder Gasart ein Maaſs genommen hat, so verschwinden die Gasarten nach einiger Zeit gänzlich, indem der gebildete Chlorwasserstoff vom Wasser absor-

birt wird. Im Sonnenlichte findet diese Verbindung augenblicklich mit einer starken Explosion Statt. Man macht das Gemenge am besten in einer kleinen Flasche von vollkommen weifsem Glase, und zwar in einem dunklen Zimmer, und bedeckt das Gefäfs mit einem Futteral; will man den Versuch anstellen, so zieht man es rasch aus dem Futteral heraus, und wirft es in die freie Luft nach einer Richtung hinaus, wo es von den Sonnenstrahlen getroffen wird. Nur die violetten Strahlen des Sonnenlichts bewirken die Verbindung; macht man daher das Gemenge in einem grünen Glase, so findet keine Explosion Statt.

Entfärbung durch Chlor.

86. Durch eine grofse Verwandtschaft zum Wasserstoff zersetzt das Chlor verschiedene organische Substanzen sehr leicht; wenn man ein nasses vegetabilisches Pigment, z. B. Lackmus oder mit Lackmus gefärbtes Papier, in Chlorgas bringt, so verschwindet die Farbe augenblicklich und das Papier wird weifs. Die Farben sind nämlich bestimmten Verbindungen von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, mit denen in einigen, z. B. im Indigo, auch noch Stickstoff verbunden ist, eigenthümlich; wird diese chemische Mischung verändert, so entsteht eine neue Verbindung, die sich nicht mehr so gegen das Licht verhält, wie die vorige.

Desinficirung durch Chlor.

87. Der unangenehme Geruch, den in Fäulnifs übergegangene Substanzen verbreiten, rührt von organischen chemischen Verbindungen her, die in der Luft schwimmen; wenn man nur wenig Chlor in eine solche Luft bringt, so verschwindet der Geruch augenblicklich dadurch, dafs die organische Verbindung zersetzt wird. Organische Substanzen sind es gleichfalls, die, indem sie in der Luft schweben, oder als Gase darin aufgelöst sind, ansteckende Krankheiten von einem Individuum auf andere übertragen; sie sind in der Luft in so kleiner Menge vorhanden, dafs man sie durch chemische Mittel nicht nachzuweisen vermag. Es gelingt aber vollkommen, sie in der Luft durch Chlor zu zerstören; ein Beweis, dafs ansteck-

kende Krankheiten, wenn keine Berührung Statt gefunden hat, durch wägbare Substanzen verbreitet werden.

Zersetzung des Wassers durch Chlor.

87 a. Das Chlor zersetzt selbst das Wasser, wenn eine Auflösung von Chlor in Wasser von den Sonnenstrahlen getroffen wird; es entwickelt sich so lange Sauerstoff, bis alles aufgelöste Chlor in Chlorwasserstoff umgeändert worden ist.

Verbindungsverhältnifs der Chlorverbindungen,

87 b. Setzt man in Wasser gelöste Chlorverbindungen zu einer Auflösung von Silbersalzen, so bildet sich Chlorsilber, welches so unlöslich ist, dafs wenn auch noch weniger als $\frac{1}{1000000}$ Silber oder Chlor in der Flüssigkeit enthalten ist, man diese deutlich dadurch nachweisen kann; bestimmt man das Gewicht der Chlorverbindung und des Chlorsilbers, so kann man dadurch am genauesten das Verbindungsverhältnifs vieler Chlorverbindungen ermitteln; so haben z. B. als Mittel mehrerer sehr genauer Versuche 932,14 Th. Chlorkalium 1792,94 Chlorsilber gegeben. Die Zusammensetzung des Chlorsilbers findet man, indem man eine gewogene Menge Silber in Salpetersäure löst, die Auflösung mit Salzsäure (Chlorwasserstoff) versetzt und das Gewicht des ausgeschiedenen Chlorsilbers bestimmt, so geben 1349,66 Th. Silber 1792,94 Th. Chlorsilber; das Verhältnifs, in welchem Chlor und Sauerstoff sich mit einander und mit andern Körpern verbinden, ist am genauesten durch Glühen des chlorsauren Kali's und des chlorsauren Silberoxyds bestimmt worden; nach dem Mittel von mehreren Versuchen geben 1532,14 Th. chlorsaures Kali 932,14 Th. Chlorkalium und 600 Th. Sauerstoff und da in dem chlorsauren Kali der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie 1 : 5 verhält (s. B. I. Abth. 2. §. 114. u. 127.), so ist $\frac{1}{6}$ des erhaltenen Sauerstoffs mit dem Kalium verbunden. Das Verbindungsverhältnifs des Sauerstoffs zu dem des Chlors ist daher nach diesen Bestimmungen wie 100 : 443,28 (1792,94 — 1349,66), zu dem des Kaliums wie 100 : 488,86 (932,14 — 443,28) und zu dem des Silbers wie 100 : 1349,66.

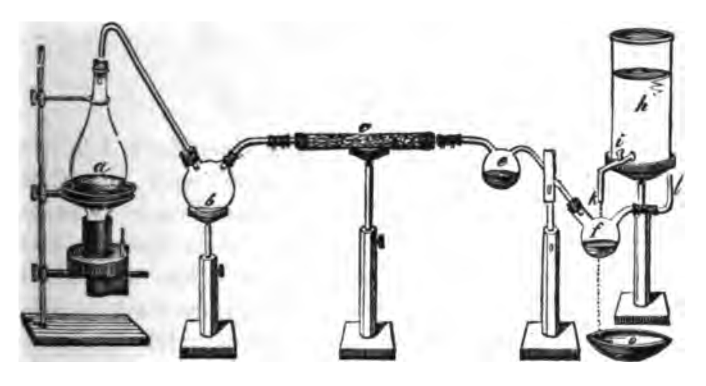
des Chlors zu dem des Sauerstoffs.

Cl = 443,28.

Chlor und Schwefel.

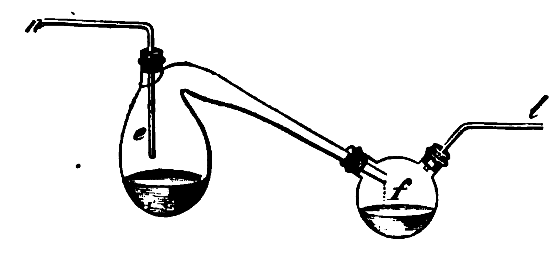
Darstellung des Chlorschwefels, $S^2 Cl$.

88. Kleine Quantitäten von Chlorschwefel kann man sich leicht in dem Apparat verschaffen, den man zur Zerlegung vieler Metallverbindungen durch Chlor anwendet. Das Chlor entwickelt man nach der Weise, die ich kurz vorher angeführt habe. Es enthält alsdann, besonders da etwas Wärme angewandt werden mufs, ein wenig Chlorwasserstoff und Wasser; in der Vorlage *b* werden diese



gröfstentheils ausgeschieden, und darauf geht das Gas durch das Rohr *c*, in welchem sich Chlorcalcium befindet, das alles Wasser absorbirt, so dafs das Gas ganz wasserfrei in die Kugel *e* kommt, in der sich die Substanz befindet, welche man mit dem Chlor verbinden will. Ist diese Schwefel, so mufs man ihn etwas erwärmen; Chlor und Schwefel vereinigen sich dann mit einander und gehen in die Kugel *f* über. Die Kugel wird durch tröpfelndes Wasser fortwährend kalt erhalten. Das Wasser kann man dadurch, dafs man den Hahn *i* mehr oder weniger öffnet, stärker oder langsamer fliefsen lassen; das überschüssige Chlor leitet man durch das Rohr *l* ins Freie oder in ein Gefäfs, worin mit Alkohol getränkte Hobelspäne enthalten sind. Ehe man das Chlor zu entwickeln anfängt, mufs man genau untersuchen, ob

der Apparat gut schliefst. Man kann sich auf diese Weise von dieser Verbindung mehr als eine Unze schnell verschaffen. Will man jedoch Chlorschwefel oder ähnliche Chlorverbindungen in gröfserer Quantität darstellen, so bringt man an dem Rohr mit Chlorcalcium ein gebogenes Rohr *n* an, dessen anderes Ende durch den Tubu-



lus einer Retorte *e* geht und durch einen Kork luftdicht eingepafst ist. Der Hals der Retorte wird gleichfalls luftdicht mit einem Kork in den Tubulus einer geräumigen Vorlage eingepafst. Aus dem andern Tubulus geht ein Rohr *l* zum Fenster hinaus. Das Chlor entwickelt man alsdann aus einem grofsen gläsernen Kolben, wie dieses vorher §. 82. angeführt worden ist. Die Vorlage *f* wird durch darauf tröpfelndes Wasser kalt erhalten. Der Chlorschwefel, welchen man so gewinnt, enthält, wenn man das Chlor nicht sehr im Ueberschufs angewandt hat, viel Schwefel aufgelöst; durch Destillation kann man ihn leicht davon trennen.

Eigenschaften des Chlorschwefels.

89. Der destillirte Chlorschwefel ist eine gelblichrothe Flüssigkeit von einem unangenehmen, eigenthümlichen Geruch, die bei 138° kocht. Im Wasser sinkt sie unter, denn ihr spec. Gewicht ist 1,687; kurze Zeit damit in Berührung, wird sie zersetzt, Schwefel scheidet sich aus und Chlorwasserstoff, schweflichte Säure und Schwefelsäure lösen sich im Wasser auf, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff des Wassers, und der Sauerstoff, welcher dadurch frei wird, mit einem Theil des Schwefels verbindet. Nach der Untersuchung besteht der Chlorschwefel aus $S^2 Gl$. Das spec. Gewicht desselben in

Gasform beträgt 4,668; 1 Maafs Chlorschwefelgas besteht daher aus $\frac{1}{3}$ Maafs Schwefelgas $\left(\frac{6,654}{3}=2,218\right)$ und 1 Maafs Chlorgas (2,45).

Schwefelchlorid, S Ɵl.

90. Läfst man über diesen Chlorschwefel lange Zeit hindurch Chlorgas streichen, so erhält man eine dunkelrothe Verbindung, S Ɵl, in welcher mit derselben Menge Schwefel doppelt so viel Chlor verbunden ist. Durch Destillation in einem Strome von Chlorgas kann man sie fast ganz rein von der ersten Verbindung erhalten. Sie kocht bei 64°; ihr spec. Gewicht beträgt 1,620. Bei derselben Menge Schwefel ist darin doppelt so viel Chlor, als in der vorhergehenden Verbindung, enthalten. Das spec. Gewicht ihres Gases hat man nahe 3,549 gefunden; darnach enthält 1 Maafs dieses Gases $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefelgas und 1 Maafs Chlorgas. Leitet man Chlorgas zu Schwefelarsenik, so erhält man eine Verbindung von Schwefelchlorid mit Arsenikchlorid.

Höhere Chlorstufen des Schwefels.

91. Aufser diesen beiden Chlorverbindungen existiren noch zwei andere, die man jedoch nicht isolirt sondern nur in Verbindung mit anderen Körpern erhalten kann. Die eine, S+2Ɵl, enthält bei derselben Menge Schwefel viermal so viel Chlor, als der Chlorschwefel. Man erhält sie mit Chlorzinn, Chlortitan und Chlorantimon verbunden, wenn man so lange Chlor zu Schwefelzinn, Schwefeltitan oder Schwefelantimon leitet, als noch etwas davon aufgenommen wird. Die Zinnverbindung läfst sich verflüchtigen und bildet deutliche Krystalle. Uebergiefst man diese Verbindungen mit Wasser, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers, und der Sauerstoff desselben mit dem Metall und mit dem Schwefel, und zwar mit diesem zu unterschweflichter Säure und Schwefelsäure.

Die andere Verbindung, S+3Ɵl, erhält man mit Schwefelsäure verbunden, wenn man wasserfreie Schwefelsäure zu Chlorschwefel, welchen man erkaltet, leitet,

und die erhaltene Verbindung erwärmt, wobei schweflichte Säure sich entwickelt. Durch Destillation gewinnt man diese Verbindung, $(S+3Gl)+5\ddot{S}$, rein; sie kocht bei 145°, ist farblos, hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 1,818, und im gasförmigen von 4,45. Mit Wasser übergossen, zerlegt sie sich damit zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Löslichkeit des Schwefels und Selens im Chlorschwefel.

92. Beim Auflösen des Schwefels in Chlorschwefel sinkt die Temperatur der Flüssigkeit, wie bei der Auflösung eines Salzes in Wasser. Der Chlorschwefel löst den Schwefel und das Selen auf, und zwar bei einer erhöhten Temperatur mehr davon, als bei einer niedrigen. Man erhält den Schwefel aus einer warmen, gesättigten Auflösung recht schön krystallisirt, wenn man sie erkalten läfst; das Selen sondert sich jedoch nicht in erkennbaren Krystallen aus.

Chlor und Selen.

Chlor und Selen.

93. Das Selen verbindet sich gleichfalls in zwei Verhältnissen mit dem Chlor. Diese Verbindungen erhält man ganz auf dieselbe Weise wie die des Schwefels; diejenige, welche am meisten Chlor enthält, $Se\,2\,Gl$, ist fest und weifs, und bildet indem sie das Wasser zerlegt, Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Die Chlorverbindung, welche weniger Chlor enthält, ist braun und flüssig, und löst Selen auf.

Chlor und Phosphor.

Darstellung der Verbindungen des Chlors und Phosphors.

94. Chlor und Phosphor verbinden sich in zwei verschiedenen Verhältnissen. Man stellt sie gerade wie den Chlorschwefel dar, nur dafs man in die Kugel *e* Phosphor hineinlegt, welchen man sorgfältig mit Löschpapier abtrocknet. Im Anfange kann man die Kugel etwas erwärmen; die Verbindung geschieht unter Entwickelung von Licht und Wärme. Will man Chlorphosphor mit der gröfsten Menge Phosphor darstellen, so erwärmt

man die Kugel fortdauernd, so dafs der gebildete Chlorphosphor sogleich überdestillirt und in der Kugel Phosphordampf sich befindet; die Operation unterbricht man, sobald der Phosphor verschwunden ist. Will man Chlorphosphor mit der gröfsten Menge Chlor darstellen, so erwärmt man die Kugel nur dann und wann, damit ein Ueberschufs von Chlor in derselben vorhanden ist, und unterhält die Gasentwickelung so lange, bis kein flüssiger Chlorphosphor weder in der Kugel *e*, noch in der Kugel *f* enthalten ist: zuletzt destillirt man alles in die Kugel *f* hinüber. Will man diese Verbindung in grofser Menge darstellen, so wendet man denselben Apparat an, den ich zur Darstellung gröfserer Mengen von Chlorschwefel beschrieben habe.

Phosphorchlorid.

95. Die weifse krystallinische Verbindung, welche man bei einem Ueberschufs von Chlor erhält, kocht bei ungefähr 148°; etwas unter dieser Temperatur wird sie flüssig, so dafs der Punkt, bei welchem sie flüssig wird, und der, bei welchem sie kocht, nur um sehr wenige Grade von einander entfernt liegen. Gelinde erwärmt, verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen, und fetzt sich an die kälteren Theile des angewandten Gefäfses sogleich fest an. Diese Operation, wodurch man sie leicht rein erhalten kann, nennt man eine Sublimation.

Phosphorchlorür.

96. Die flüssige Verbindung enthält noch Phosphor aufgelöst, von welchem sie durch Destillation getrennt wird; sie ist vollkommen klar, sehr leichtflüssig und sinkt im Wasser unter, denn ihr specifisches Gewicht ist 1,45. Sie kocht bei 78°.

Zusammensetzung dieser Verbindungen.

97. Beide Verbindungen werden in Berührung mit Wasser zersetzt. Die feste Verbindung bildet Chlorwasserstoff und Phosphorsäure, die flüssige Chlorwasserstoff und phosphorichte Säure; enthielt diese Phosphor aufgelöst, so bleibt derselbe als ein im Wasser unlöslicher Körper zurück. Das specifische Gewicht des Gases der flüssigen Verbindung beträgt 4,742; 1 Maafs dieses gasförmigen Chlorphosphors besteht demnach aus $\frac{1}{4}$ Maafs Phos-

phor $\left(\frac{4,326}{4}=1,0815\right)$ und $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor (2,45 . $1\frac{1}{2}$ =3,675). Das specifische Gewicht des Gases der festen Verbindung hat man bei 185° nahe 4,788 gefunden; 1 Maafs dieses Gases enthält demnach $\frac{1}{6}$ Maafs Phosphorgas (0,721) und $1\frac{2}{3}$ Maafs Chlorgas (4,083); bei 336° nahe 3,61, wonach 1 Maafs desselben aus $\frac{1}{2}$ Maafs Phosphorchlorürgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas bestehen würde.

Aus einer Chlorverbindung eine Sauerstoffverbindung zu berechnen.

98. Wenn man weifs, wie viel Chlor und Phosphor in der flüssigen oder der festen Verbindung enthalten sind, so kann man, da die Zusammensetzung des Wassers bekannt ist, leicht die Zusammensetzung der phosphorichten Säure, oder der Phosphorsäure berechnen. Die Zusammensetzung der phosphorichten Säure ist auf diese Weise ausgemittelt worden; nach der Analyse besteht die flüssige Verbindung aus 100 Phosphor und 339,21 Chlor. Ein Maafs Chlor verbindet sich mit einem Maafs Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, und da im Wasser zwei Maafs Wasserstoffgas mit einem Maafs Sauerstoffgas verbunden sind, so wird also für jedes Maafs Chlor, wenn das Wasser zersetzt wird, ein halbes Maafs Sauerstoff ausgeschieden. Das spec. Gewicht des Chlorgases beträgt nach den genauesten Bestimmungen 2,45, das des Sauerstoffgases 1,1057; folglich verhält sich das Gewicht eines Maafses Chlorgas zu einem halben Maafs Sauerstoffgas, wie 2,45 : 0,55285, oder wie 1 : 0,22565. Es scheiden demnach 339,21 Th. Chlor, welche das Wasser zersetzen, wenn sie sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden, 76,543 (339,21 . 0,22565) Th. Sauerstoff aus, welche mit 100 Th. Phosphor, die mit dem Chlor vereinigt waren, phosphorichte Säure bilden.

Aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung zu berechnen.

99. Eben so kann man umgekehrt die Zusammensetzung der festen Verbindung leicht berechnen, da man weifs, dafs sie, mit Wasser übergossen, Chlorwasserstoff und Phosphorsäure giebt. Durch Versuche hat man gefunden, dafs 100 Theile Phosphor sich mit 127,54 Thei-

len Sauerstoff dem Gewichte nach zu Phosphorsäure verbinden; nun verhält sich 0,55285 : 2,45 :: 1 : 4,4316. Damit also 100 Th. Phosphor sich mit 127,54 Th. Sauerstoff bei der Zersetzung des Wassers verbinden können, ist es nothwendig, dafs damit 565,20 (127,54 . 4,4316) Chlor verbunden sind.

Aus diesem Beispiele geht hervor, wie man leicht aus einer Sauerstoffverbindung die Chlorverbindung, oder umgekehrt jene aus dieser berechnen kann; bei den Bestimmungen der Zusammensetzung der Körper dem Gewichte nach, die wir als die genauesten ansehen, ist bald das eine, bald das andere geschehen, je nachdem man die Chlor- oder die Sauerstoffverbindung genauer untersuchen konnte. Dieser Fall tritt bei allen Metalloxyden ein, die, wenn sie mit Chlorwasserstoff in Berührung kommen, Chlormetalle nnd Wasser geben, und bei allen Chlorverbindungen, die Chlorwasserstoff und eine Oxydationsstufe des Körpers geben, mit dem das Chlor verbunden war. Man sagt von einer folchen Chlorverbindung, dafs sie der Oxydationsstufe entspreche. Bei dem Chlorphosphor würde man also sagen, die flüssige Verbindung entspricht der phosphorichten Säure, die feste der Phosphorsäure.

Löslichkeit des Phosphors im Phosphorchlorür.

100. Chlorverbindungen, welche den niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors entsprechen, scheinen nicht zu existiren, denn wenn man Phosphor mit dem flüssigen Chlorphosphor in Berührung bringt, so wird, je höher die Temperatur ist, um so viel mehr davon aufgelöst, und beim Erkalten krystallisirt fast aller Phosphor wieder heraus.

Leitet man getrocknetes Schwefelwasserstoffgas über Phosphorchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoffgas und zuletzt erhält man eine farblose Flüssigkeit, P3Gl2S (PGl + 2.SGl) von stechendem aromatischem Geruch, welche bei 126° kocht und unverändert überdestillirt; ihr spec. Gew. im gasförmigen Zustande beträgt 5,86; 1 Maafs

besteht also aus $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefelgas und 1 Maafs Phosphorchlorürgas.

Läfst man Wasserdämpfe auf Phosphorchlorid einwirken, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und man erhält eine Flüssigkeit, P3Cl2O, die bei 109° kocht und deren spec. Gewicht im luftförmigen Zustande 5,30 gefunden worden ist, wovon ein Maafs also aus 1 Maafs Phosphorchlorürgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff besteht.

Dafs die erste Verbindung aus PCl+2.SCl und die zweite aus PCl+2.OCl bestehe, ist, da PCl nicht zu existiren scheint und wegen der Eigenschaften der unterchlorichten Säure unwahrscheinlich; diese Verbindungen bestehen daher muthmaafslich aus einer Atomen-Gruppe, die der des Phosphorchlorids ähnlich ist, in welcher aber zwei Atome Schwefel oder Sauerstoff an die Stelle von zwei Atomen Chlor getreten sind.

Chlor und Wasser.

Verbindung des Chlors mit Wasser.

101. Wenn man einen Kolben mit Chlorgas füllt, nachher ein wenig Wasser hineingiefst, und hierauf den Kolben bis 0° erkalten läfst oder Chlorgas in Wasser von 0° leitet, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasser zu einer krystallinischen Masse, die man vom anhängenden Wasser durch kaltes Löschpapier trennen kann. Man schüttet diese Masse in ein, an einem Ende zugeblasenes, etwas gebogenes Glasrohr, welches man, sobald die Masse darin ist auch am andern Ende zubläst; denn bis +4° in einem offenen Gefäfs erwärmt, zersetzt sich die Verbindung schon wieder in Chlorgas und Wasser, wenn das Chlor frei entweichen kann. Diese Krystalle sind von blafsgelber Farbe und sehr flüchtig, so dafs sie von einer Stelle des Glasrohrs an eine andere, die kälter ist, sich sublimiren, gerade wie dieses beim Kampher der Fall ist. Sie enthalten nur ungefähr 28 p. C. Chlor.

102. Stellt man das eine Ende des Glasrohres *a*, in welchem sich die Krystalle befinden, in warmes Wasser von 32° bis 33°, so verschwinden sie, und es bilden sich zwei flüssige Schichten; die obere scheint nur eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser zu sein, und die untere ist flüssiges Chlor, welches als ein dunkler, ölartiger Körper sich abgesondert hat. Wird das andere Ende *b* erkaltet, so destillirt das Chlor über. Läfst man das Rohr erkalten, so verbinden sich Chlor und Wasser wieder mit einander, und es entstehen wieder dieselben Krystalle.

Darstellung von flüssigem Chlor.



Diese Substanz ist eins der merkwürdigen Beispiele, dafs ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten sich verbindet, und war, ehe man eine ähnliche Verbindung des Broms mit dem Wasser entdeckte, das einzige Beispiel einer Verbindung eines einfachen Körpers mit dem Wasser.

Brom.

103. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist das Brom tropfbar-flüssig; bei — 18° bis — 20° ist es fest und bildet eine krystallinisch-blätterige Masse; bei 47° kocht es. Ein Tropfen Brom, welchen man in eine Flasche fallen läfst, mengt sich sogleich als Gas mit der Luft, welche in der Flasche enthalten ist; die Farbe des Bromgases ist braunroth. Das flüssige Brom ist in dünnen Schichten oder kleinen Tropfen hyacinthroth (roth mit einem Stich ins Gelbe); in gröfseren Massen ist diese Farbe so intensiv, dafs es undurchsichtig und schwarz erscheint.

Eigenschaften des Broms.

Das spec. Gewicht des flüssigen Broms ist 2,966, das des gasförmigen 5,3933.

Das Brom ist eben so, wie das Chlor, ein Gift und hat einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, von dem man diesem Körper den Namen gegeben hat, denn ὁ βρῶ-

μος heifst der üble Geruch. Was die Verwandtschaft zu andern Körpern anbetrifft, so steht das Brom dem Chlor nur sehr wenig nach und zeigt ganz ähnliche Erscheinungen. Eben so, wie das Chlor, zersetzt es bei erhöhter Temperatur viele Metalloxyde, z. B. Kali, Natron und andere, indem es sich mit dem Metalle verbindet und den Sauerstoff austreibt. Magnesia und Thonerde zersetzt es nicht; mit Antimon und Zinn verbindet es sich unter Lichtentwickelung.

Verbindungen des Broms.

104. Zum Sauerstoff hat das Brom nur eine geringe Verwandtschaft. Die Bromsäure wird bei den Säuren angeführt werden.

Mit dem Wasserstoff verbindet es sich zwar direct, aber nur schwierig. Durch das Sonnenlicht wird die Verbindung nicht bewirkt, aber durch einen heifsen Draht kann man beide Gase verbinden, jedoch nur an dem Punkte, wo der heifse Draht in das Gemenge getaucht wird. Indirect kann man diese Verbindung auf verschiedene Weise darstellen, wie bei der Bromwasserstoffsäure selbst angeführt werden wird.

Gegen Farbestoffe verhält sich das Brom ganz wie das Chlor; die vegetabilischen und animalischen Farbestoffe werden davon zersetzt.

Mit Schwefel, Phosphor und Selen verbindet sich das Brom, wenn man es damit zusammenbringt; diese Verbindungen sind denen des Chlors mit diesen Körpern ganz analog; nur ist die Verwandtschaft des Broms dazu viel schwächer. So kann man z. B. durch Destillation keine bestimmte Verbindung von Schwefel und Brom erhalten. Mit Chlor verbindet sich Brom zu einer röthlich gelben Flüssigkeit, die in Wasser löslich ist. Was von den Verbindungen der Metalle mit Brom interessant ist, werde ich bei den Metallen anführen.

Brom verbindet sich, wie Chlor, mit dem Wasser, wenn Brom mit etwas Wasser einer Temperatur von 0° ausgesetzt wird, zu einer rothen krystallinischen Verbindung, welche bei 15° unverändert bleibt, bei einer hö-

heren Temperatur sich aber in Wasser und Brom zerlegt. Sie enthält 28 p. C. Brom.

Das Verhältnifs, in welchem das Brom sich verbindet, ist auf dieselbe Weife wie das des Chlors bestimmt worden.

B = 999,62.

Jod.

Eigenschaften des Jods.

105. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre ist Jod ein fester Körper, welchen man leicht krystallisirt erhalten kann, wenn man ihn entweder langsam sublimirt oder schmilzt und erkalten läfst, oder wenn man eine Auflösung von Jodwasserstoffsäure an der Luft stehen läfst. Das Wasser löst nur sehr wenig Jod auf, und kann davon nicht mehr als $\frac{1}{7000}$ aufnehmen; wenn aber gewisse Salze, z. B, salzsaures oder schwefelsaures Ammoniak, oder auch Jodwasserstoff, im Wasser aufgelöst sind, so löst es bedeutend mehr davon auf. Läfst man eine Auflösung von Jodwasserstoff in Wasser der Luft ausgesetzt stehen, so verbindet sich der Sauerstoff der Luft allmählig mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs, und das Jod bleibt in der Flüssigkeit gelöst und färbt sie stark. Wenn nun nach und nach alles Jodwasserstoff zersetzt wird, so scheidet sich das aufgelöste Jod allmählig in grofsen und schönen Krystallen aus der Flüssigkeit aus. Das specifische Gewicht des festen Jods ist 4,947.

Bei 107° schmilzt das Jod, bei 175 bis 180° kocht es und bildet ein schön gefärbtes Gas; von der Farbe, welche violett mit einem Stich in's Purpurrothe ist, hat es seinen Namen, denn τὸ ἴον heifst das Veilchen. Das spec. Gewicht des Jodgases ist 8,7011. Schon bei der gewöhnlichen Temperatur verflüchtigt sich, der freien Luft ausgefetzt, das Jod allmählig. Der Geruch des Jods ist dem des Chlors sehr ähnlich. In einem Kolben gelinde erhitzt, erhält man es in schönen Krystallen sublimirt.

Verbindungen des Jods

106. Jod, in Wasser aufgelöst, bleicht die vegetabilischen Farben nicht. Es wirkt überhaupt nicht so zersetzend auf organische Substanzen ein, als Chlor; mit vielen verbindet es sich sogar, z. B. mit Gummi, Stärke, Zucker. Die Haut färbt es braun; die Farbe verschwindet aber bald wieder. Papier, Leinen und Holz werden gleichfalls braun gefärbt; von diesen geht die Farbe jedoch nicht wieder fort.

mit Stärke,

Die Verbindung mit Stärke ist blau; man erhält sie am schönsten, wenn man etwas Stärke mit Wasser kocht, und zu der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit eine Auflösung von Jod in Wasser hinzusetzt. Man kann 1 bis 2 Milliontel Jod noch durch diese Farbe in einer Flüssigkeit entdecken. Ist das Jod mit einem Metall verbunden, ist z. B. Jodkalium in der Flüssigkeit aufgelöst, so mufs man die Verbindung zuerst mit etwas Salpetersäure zersetzen.

mit Sauerstoff,

Jod hat zum Sauerstoff nur eine sehr schwache Verwandtschaft; die Verbindungen, welche es damit bildet, werden bei den Säuren ausführlich abgehandelt werden.

mit Schwefel,

Jod und Schwefel schmelzen, gelinde erhitzt, zusammen; stärker erhitzt, entweicht, das Jod als Gas, mit Schwefelgas gemengt, und Schwefel bleibt zurück.

mit Phosphor,

Jod und Phosphor verbinden sich, wenn sie mit einander geschmolzen werden, unter Entwickelung von Wärme; die zusammengeschmolzene Masse zersetzt sich, wenn sie mit Wasser übergossen wird, so dafs der Wasserstoff des Wassers mit dem Jod, und der Sauerstoff desselben mit dem Phosphor sich verbindet. Bei einem Ueberschufs von Jod wird Jod ausgeschieden, welches sich in der Jodwasserstoffsäure auflöst, sonst erhält man, je nachdem man mehr oder weniger Phosphor genommen hat, Phosphorsäure, phosphorichte Säure und ausgeschiedenen Phosphor.

mit Chlor.

107. Wirft man in einen mit Chlorgas gefüllten Kolben (p. 76. §. 82.) kleine Quantitäten Jod, so bildet sich sogleich ein brauner Körper, welcher sich schnell durch Verbindung mit einer gröfseren Quantität Chlor in eine feste krystallinische Masse verwandelt; in gröfserer Menge

verschafft man sich diese Verbindungen, wenn man in den Apparat, welcher bei der Darstellung des Chlorschwefels beschrieben worden ist, Chlor zu Jod einströmen läfst. Bei einem Ueberschufs von Jod erhält man eine braune Verbindung. Die mit Chlor gesättigte Verbindung ist gelblich gefärbt; in einem zugeschmolzenen Glase aufbewahrt, verflüchtigt sie sich von den wärmeren Stellen nach den kälteren und bildet so bestimmbare gelbrothe Krystalle, J3Gl. Die Verbindung löst sich wahrscheinlich im Wasser auf, ohne es zu zersetzen; zerlegt man eine solche Auflösung mit Kali, so fällt jedes Mal viel Jod nieder; nimmt man an, dafs das Wasser dabei zersetzt wird, so mufs darin Chlorwasserstoff und eine unbekannte Oxydationsstufe von Jod gelöst sein; Schwefelsäure scheidet aus der wässerigen Lösung die Verbindung unverändert ab, indem sie ihr das Wasser entzieht.

Jod ist ein heftiges Gift und zugleich eins der wichtigsten und wirksamsten Arzneimittel und zwar wird es meistens als Jodkalium angewendet.

Die Darstellung des Broms werde ich beim Magnesium, womit es im Meerwasser und in Salzquellen, die des Jods beim Natrium, womit es in verschiedenen Pflanzen, welche am Meeresstrande wachsen, verbunden vorkömmt, anführen.

Das Verbindungsverhältnifs des Jods wurde wie das des Chlors gefunden.

$$J = 1585{,}99.$$

Fluor.

108. Es gelingt zwar, das Fluor aus dem Fluorsilber durch Chlor auszuscheiden, aber die Verwandtschaft des Fluors zu andern Substanzen ist so grofs, dafs es sich sogleich, wenn es frei geworden ist, mit den Bestandtheilen der Gefäfse verbindet. Legt man Fluorsilber in ein gläsernes Gefäfs und läfst Chlor darüber streichen, so wird das Fluor frei; es verbindet sich aber

Fluor.

sogleich mit dem Kiesel, welcher, mit Sauerstoff verbunden, die Kieselerde bildet, die ein Bestandtheil des Glases ist, und Sauerstoff wird frei. In Platingefäfsen entsteht bei derselben Operation sogleich Fluorplatin. Auch hat man versucht, es in Gefäfsen von Flufsspath darzustellen, jedoch ohne bekannten Erfolg. Kautschuckgefäfse werden davon sogleich zerstört, indem sich Fluorwasserstoff bildet. Zu den meisten Körpern hat das Fluor eine ausgezeichnete Verwandtschaft. Verbindungen von Fluor mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff und Kohle kennt man noch nicht.

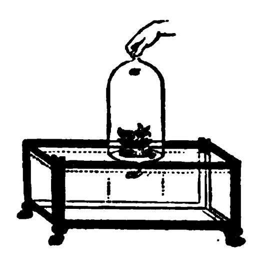
Die Verbindungen des Fluors mit dem Wasserstoff, wozu es eine grofse Verwandtschaft hat, werde ich bei den Säuren, die mit den Metallen, bei den einzelnen Metallen anführen.

$\overline{F} = 117{,}72.$

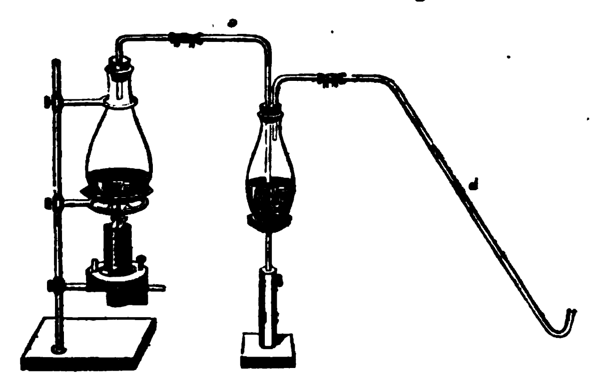
Stickstoff.

Darstellung des Stickstoffs.

109. Schon aus den Verbrennungsversuchen beim Sauerstoffgase folgt, dafs die atmosphärische Luft Sauerstoff enthalte, aber aufserdem noch ein anderes Gas, welches die Verbrennung nicht unterhalten und mit dem brennbaren Körper sich nicht direct verbinden kann. Die Darstellung dieses Gases geschieht folglich sehr leicht, wenn man irgend einen brennbaren Körper in abgesperrter atmosphärischer Luft sich mit dem Sauerstoffgase derselben verbinden läfst. Auf einen Kork *c*, welcher auf Wasser in einer Gaswanne schwimmt, legt man eine kleine Porcellanschaale. In diese Porcellanschaale giefst man etwas Alkohol, welchen man entzündet, oder legt ein Stückchen Phosphor hinein, das man gleichfalls anzündet, und deckt die Glocke *a* so darüber, dafs sie ein Wenig ins Wasser hineingeht; der brennende Körper verlischt alsdann sehr schnell, und das Wasser steigt innerhalb der Glocke in die Höhe. Mit Phosphor er-



hält man das Stickstoffgas reiner als mit Alkohol; die weifsen Dämpfe, welche sich durch Verbrennen des Phosphors bilden und Phosphorsäure sind, werden bald vom Wasser aufgenommen. Das durch Verbrennung von Alkohol bereitete Gas enthält noch etwas Sauerstoffgas, weil der Alkohol eher verlischt, als bis alles Sauerstoffgas verzehrt worden ist, und Kohlensäure, die sich beim Brennen des Alkohols bildete. Um sich vollkommen reines Stickstoffgas zu verschaffen, leitet man atmosphärische Luft, aus der man die Kohlensäure und das Wasser abgeschieden hat, über glühendes feinvertheiltes Kupfer (s. Band I. §. 645.). Auch durch Zersetzung von Ammoniak durch Chlor erhält man reines Stickstoffgas. Das Ammoniak besteht aus Stickstoff und Wasserstoff. Wenn zu dieser Verbindung Chlor kommt, so verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet Chlorwasserstoff, welcher mit einem andern Antheile Ammoniak sich verbindet und ein Salz, Salmiak, giebt. Der Stickstoff des Ammoniaks nimmt dagegen gasförmigen Zustand an, und entweicht unter fortdauerndem Aufbrausen der Flüssigkeit. In den Kol-



ben *a* schüttet man Mangansuperoxyd, auf welches man

Chlorwasserstoffsäure giefst. Das sich entwickelnde gasförmige Chlor geht durch ein Glasrohr *e* in die Ammoniakauflösung, welche in der Flasche *b* enthalten ist, und zersetzt sie; das Stickstoffgas entweicht alsdann durch ein Entbindungsrohr *d*. Ist die Flüssigkeit concentrirt, das heifst, ist viel Ammoniak darin enthalten, so wirkt das Chlor heftig ein und zersetzt das Ammoniak mit kleinen Explosionen und Feuererscheinungen; dieses kann man jedoch verhindern, wenn man zur Flüssigkeit etwas Wasser setzt. Diese Explosionen sind indessen gefahrlos; dagegen mufs man stets Ammoniak im Ueberschufs anwenden, weil, wenn nur Salmiak allein in der Flüssigkeit ist, sich eine der gefährlichsten chemischen Verbindungen bildet, die gleich angeführt werden wird. Für gewöhnliche Versuche kann man das Stickstoffgas auch bereiten, indem man den käuflichen Chlorkalk mit Wasser anrührt, in einem Kolben mit Ammoniakflüssigkeit übergiefst und dann erwärmt. Die unterchlorichtsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,\dot{\bar{Cl}}$, giebt Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks verbindet, dessen Stickstoff luftförmig sich entwickelt, und Chlorcalcium, $Ca\,\bar{Cl}$, bleibt zurück.

Eigenschaften des Stickstoffs.

110. Ausgezeichnete Eigenschaften bietet das Stickstoffgas nicht dar. Es ist farb-, geruch- und geschmacklos, wie man dieses schon aus dem Verhalten der atmosphärischen Luft schliefsen kann. Brennende Körper verlöschen darin augenblicklich, weil der Stickstoff sich nicht direct mit ihnen verbinden kann. Thiere sterben darin, wie im Wasserstoffgase, nicht, weil diese Gase schädlich sind, sondern weil zum Leben der Thiere eine sauerstoffhaltende Luft eine nothwendige Bedingung ist.

Directe Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff.

111. Ein Gemenge von Stickstoffgas und Sauerstoffgas läfst sich nicht durch blofses Anzünden, oder durch ähnliche Mittel, wie bei einem Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas angewandt werden, verbinden, obgleich Stickstoff und Sauerstoff allerdings Verwandtschaft zu einander haben; denn es giebt sogar vier ver-

schiedene Verbindungen dieser beiden Substanzen. Eine dieser Verbindungen, die Salpetersäure, welche die gröfste Menge Sauerstoff enthält, kann man in kleiner Quantität gewinnen, wenn man 4 Theile feuchtes Stickstoffgas mit 1 Theil Sauerstoffgas mengt und einige hundert Male den electrischen Funken durchschlagen läfst. An dem Punkte, wo der electrische Funke durchschlug, oxydirt sich jedes Mal etwas Stickstoff. Aus derselben Ursache kann man Salpetersäure erzeugen, wenn man 1 Maafs Stickstoffgas mit 13 bis 14 Maafs Wasserstoffgas mengt, und diese im Sauerstoffgase verbrennt, etwa in einem solchen Apparat, wie er zur künstlichen Darstellung des Wassers angewandt wird. Aus diesem Grunde erhält man bei der künstlichen Darstellung des Wassers dieses gleichfalls sauer, wenn man nicht Sauerstoffgas vorher in die Flasche hat treten lassen. Beim Sauerstoffgase haben wir gesehen, dafs z. B. das Eisen einer hohen Temperatur bedarf, um sich mit dem Sauerstoff zu verbinden; einmal entzündet, wird, durch die Verbrennung selbst, das übrige Eisen nach und nach, wie die Verbrennung fortschreitet, bis zu der Temperatur erhitzt, welche zu seinem Verbrennen nothwendig ist. Der Stickstoff bedarf gleichfalls einer hohen Temperatur, um sich mit dem Sauerstoff verbinden zu können; bei der Verbindung selbst wird aber nur wenig Wärme entwickelt, so dafs durch die Verbindung die naheliegenden Antheile Stickstoff nicht hoch genug erhitzt werden, damit die Verbindung mit dem Sauerstoff weiter fort gehen kann. Gemengt mit Wasserstoff, wird durch die Verbrennung des Wasserstoffs die Temperatur hervorgebracht, die der Stickstoff zu seiner Vereinigung mit Sauerstoff bedarf; aufserdem wirkt auch noch das Wasser mit, womit sich die Salpetersäure verbinden kann.

112. In vier verschiedenen Verhältnissen verbindet sich der Stickstoff mit dem Sauerstoff: zu Stickstoffoxydul, zu Stickstoffoxyd, zu salpetrichter Säure und zu Salpetersäure. Diese Verbindungen werden bei den Säuren

Verbindungen des Stickstoffs mit anderen Substanzen.

abgehandelt werden. Mit Kohle verbunden, bildet der Stickstoff einen sehr wichtigen Körper, das Cyan; er ist in den meisten thierischen und in einigen vegetabilischen Substanzen enthalten; mit mehreren Metallen hat man ihn ebenfalls verbunden erhalten: mit dem Kalium, Natrium, dem Quecksilber, dem Kupfer, dem Chrom u. s. w. Die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, dem Schwefel, dem Phosphor, dem Chlor und Jod, werde ich sogleich abhandeln.

Nach den zuverlässigsten Bestimmungen liegt das spec. Gewicht des Stickstoffgases zwischen 0,970 und 0,976; nach dem Verhältnifs, in welchem Stickstoff und Sauerstoff sich verbinden, beträgt es $0{,}9678 = \left(\frac{175{,}06 \,.\, 1{,}057}{200}\right)$.

Das Verbindungsverhältnifs des Stickstoffs läfst sich durch drei Reihen von Versuchen am genausten bestimmen: durch die Gewichtzunahme des Silbers, wenn es in salpetersaures Silberoxyd umgeändert wird; durch die Menge Chlorkalium, $K\overline{Cl}$, welche nöthig ist, um aus einer gewogenen, in Wasser gelösten Menge salpetersauren Silberoxyds $AgO\overline{N}5O$, das Silber als Chlorsilber, $Ag\overline{Cl}$, zu fällen und durch die Menge Chlorwasserstoff-Amoniak, $\overline{N}3\overline{H}\overline{H}\overline{Cl}$ (Salmiak), welche nöthig ist um eine bestimmte Menge in Salpetersäure aufgelöstes Silber, Ag, zu fällen; 1349,66 Silber geben, als Mittel mehrerer Versuche, 2124,68 salpetersaures Silberoxyd und da der Sauerstoff des Silberoxyds zu dem der Salpetersäure sich wie 1 : 5 verhält, so ist das Verbinbindungsverhältnifs des Sauerstoffs zum Stickstoff wie 100 : 175,02 (2124,68 — 1349,66 — 600). Die Mittelzahl aus den genausten Versuchen der drei Bestimmungsweisen beträgt 175,06.

$$\overline{N} = 175{,}06.$$

Stickstoff und Wasserstoff.

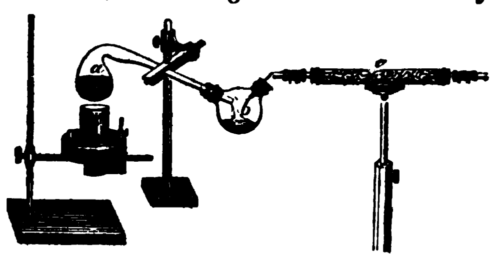
Ammoniak.

Ammoniak.

113. Das Ammoniak, welches bei der gewöhnlichen Temperatur ein farbloses Gas bildet, erhält man rein,

wenn man 2 Theile reine Kalkerde (gebrannten Marmor) mit 1 Theil reinem Salmiak mengt, und das Gemenge in einer Retorte erhitzt, welche man mit einer Vorlage und einem Rohr, das mit geschmolzenem Kalihydrat ge-

Darstellung desselben.



füllt ist, verbunden hat. Der Salmiak besteht aus Chlorwasserstoff und Ammoniak. Die Kalkerde (Calciumoxyd) treibt das Ammoniak aus und zersetzt sich mit dem Chlorwasserstoff, wodurch Chlorcalcium und Wasser gebildet werden, so dafs beim Erhitzen Chlorcalcium in der Retorte bleibt, und Wasser und Ammoniak entweichen. Das Wasser wird in der Vorlage verdichtet, und das feuchte Ammoniak durch das Kalihydrat vollständig getrocknet. Chlorcalcium kann man zum Trocknen des Ammoniakgases nicht anwenden, weil es sich damit verbindet. Das Gas fängt man über Quecksilber auf; es hat einen eigenthümlichen, reizenden, stechenden Geruch; Thiere sterben, und brennende Körper verlöschen darin. Ein hineingebrachtes Licht bringt vor dem Verlöschen beim Zutritt der Luft eine partielle Entzündung des Ammoniaks hervor, wodurch eine grofse gelbliche Flamme entsteht. Läfst man es aus einem engen Rohre in Sauerstoffgas ausströmen, so brennt es, wenn man es entzündet hat, mit einer gelblichen Flamme, indem sich Wassergas und etwas Salpetersäure bilden und Stickstoffgas ausgeschieden wird.

Zusammensetzung des Ammoniaks.

114. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird das Ammoniakgas theilweise zerlegt; leicht und vollständig geschieht die Zerlegung, wenn man in das Rohr gewisse Metalle, am bequemsten Metalldrähte, hineinlegt. Da Platin viel langsamer und unvollständiger als Eisen diese

Zersetzung bewirkt, so wirken die Metalle nicht allein dadurch, dafs sie dem durchstreichenden Gase viele heifse Berührungspunkte darbieten, sondern zugleich als Contactsubstanzen; die Metalle erleiden dabei keine chemische Veränderung. Man findet die Zusammensetzung des erhaltenen Gemenges, indem man zu einem bestimmten Maafs desselben Sauerstoffgas, dessen Menge man gleichfalls bestimmt, hinzusetzt und den electrischen Funken durchschlagen läfst, oder poröses Platin hineinbringt; 3 Maafs, welche, indem sie Wasser bilden, verschwinden, entsprechen 2 Maafs Wasserstoff. Auch kann man das Ammoniakgas über glühendes Kupferoxyd leiten, und das gebildete Wasser und ausgeschiedene Stickstoffgas bestimmen. Man findet durch diese Versuche, dafs das Ammoniak auf 3 Maafs Wasserstoff 1 Maafs Stickstoff enthält, und da man das specifische Gewicht des Ammoniakgases durch Abwägung zwischen 0,590 und 0,5967 gefunden hat, so ist

$$1 \text{ M. Ammoniakgas } (0{,}5876) = \begin{cases} 1\frac{1}{2} \text{ M. Wasserstoffgas } (1\frac{1}{2} \cdot 0{,}0691 = 0{,}1037) \\ \frac{1}{2} \text{ - Stickstoffgas } (\frac{1}{2} \cdot 0{,}9678 = 0{,}4839). \end{cases}$$

In 100 Theilen besteht es daher dem Gewichte nach aus 82,358 Th. Stickstoff und 17,642 Th. Wasserstoff.

Synthese des Ammoniaks.

115. Stickstoff und Wasserstoff hat man noch nicht direct verbinden können. Man erhält das Ammoniak durch Zersetzung organischer Substanzen, doch gelingt es auch sehr leicht, es aus Substanzen, welche mit dem organischen Leben in keinem Zusammenhange stehen, darzustellen, am leichtesten, wenn man Zink in eine verdünnte Auflösung von Salpetersäure und Schwefelsäure stellt; sie mufs ungefähr 2 p. C. Schwefelsäure enthalten. Die Salpetersäure setzt man in einem solchen Verhältnifs hinzu, dafs die Entwickelung von Gasblasen aufhört. Es wird alsdann das Wasser und die Salpetersäure zugleich zersetzt, indem der Sauerstoff sich mit dem Zink, und der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Stickstoff der Salpetersäure zu Ammoniak verbindet. In der Flüssigkeit ist folglich schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures

Ammoniak enthalten. Vermittelst Zinn, Eisen und anderer Metalle, findet auf ähnliche Weise eine Bildung von Ammoniak Statt.

Flüssiges Ammoniak.

116. Bis zu — 40° erkaltet, wird das Ammoniak flüssig. Bei + 10° findet dieses bei einem Druck von 6½ Atmosphären Statt. Am leichtesten erhält man es tropfbar-flüssig, wenn man Ammoniakgas zu Chlorsilber leitet, welches sich damit sogleich verbindet, und diese Verbindung, welche 15 p. C. Ammoniak enthält, in ein Rohr schüttet, dessen Oeffnung man zubläfst.



Erhitzt man das Ende *a*, wo sich das Chlorsilberammoniak befindet, so schmilzt dieses bei 38°, kommt ins Kochen, und giebt das Ammoniak ab, welches sich in dem Ende *b*, das man erkaltet, zu einem farblosen, dünnflüssigen Körper von 0,73 spec. Gewicht verdichtet. Läfst man nachher das Rohr eine Zeit lang stehen, so nimmt das Chlorsilber sehr bald das Ammoniak wieder auf, so dafs man diesen Versuch, so oft man will, wiederholen kann. Erkaltet man das Ammoniakgas durch verdampfende Kohlensäure, so erhält man, wenn es rein ist, eine feste krystallinische Masse, welche bei — 75° schmilzt.

Bringt man in Ammoniakgas, welches über Quecksilber abgesperrt ist, ein wenig Wasser, oder auch ein kleines Stückchen Eis, so wird das Gas sogleich vollständig verschluckt, und das Quecksilber steigt in das Gefäfs hinein.

Ammoniak in Wasser gelöst.

117. Die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit ist Wasser, welches Ammoniakgas absorbirt hat; je niedriger die Temperatur ist, um so mehr Ammoniakgas wird davon aufgenommen. Es enthält eine Flüssigkeit von

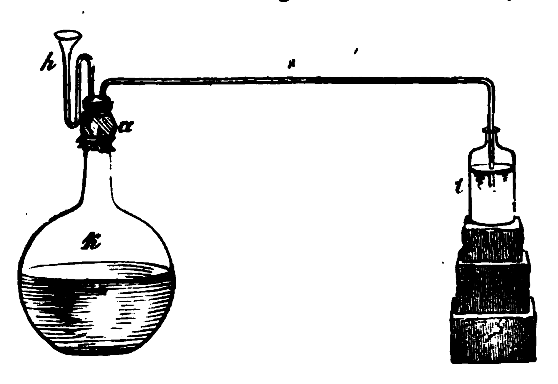
0,8720	spec. Gewicht	32,5	p. C. Ammoniak.
0,9054	- -	25,37	- -
0,968	- -	7,85	- -

Erhitzt man die Flüssigkeit, so entweicht Ammoniakgas, indem der Kochpunkt der Flüssigkeit steigt. Ist sie bei

0° gesättigt, so kocht sie bei 10°, und hat sie ein spec. Gewicht von 0,91, so kocht sie bei 45°. Erkaltet man die gesättigte Flüssigkeit langsam bis — 40°, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Nadeln.

Darstellung der Auflösung im Grofsen.

118. Am leichtesten erhält man das wässerige Ammoniak, wenn man gleiche Theile Salmiak und ungelöschten Kalk mit einander mengt, und einen Kolben oder Ballon *k*, welchen man so grofs nehmen kann, als man



ihn im Handel erhält, damit zur Hälfte füllt. Ueber den Hals des Ballons zieht man den weiteren Theil eines Kautschuckbeutels *a*, welchen man unten aufgeschnitten hat, und in die engere Oeffnung des Beutels steckt man einen Kork mit einem Sicherheitsrohr *h* und einem Ableitungsrohr *s*. Das Ableitungsrohr führt man in die Flasche *t*, worin man das Ammoniak aufbewahren will, und welche bis zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt ist; man mufs es bis auf den Boden der Flasche gehen lassen, weil die gesättigte Flüssigkeit leichter ist als Wasser. Auf jedes Pfund Salmiak nimmt man ein und ein viertel Pfund Wasser. Man mufs stets mehrere Flaschen bereit halten, weil, wenn man auch die Flasche kalt zu erhalten sucht, dieses bei der raschen Entwickelung und Absorption des Ammoniaks nur unvollständig geschieht; sobald also eine Flasche zu warm wird, vertauscht man sie mit einer erkalteten. Durch den Trichter des Sicherheitsrohres

giefst man von Zeit zu Zeit Wasser in den Ballon; der Kalk verbindet sich darauf mit dem Wasser (er löscht sich), und die dadurch entstehende Wärme bewirkt eine rasche Entwickelung von Ammoniakgas, welches zuerst die Luft aus den Gefäfsen austreibt. Entwickelt das zugesetzte Wasser kein Ammoniakgas mehr, so erhitzt man den Ballon, welcher in einer Sandkapelle steht, bis die breiichte Flüssigkeit kocht, und setzt dieses so lange fort, als Ammoniak übergeht. Die Zersetzung geschieht auf diese Weise eben so vollständig und viel leichter, als wenn man Kalkerde und Salmiak ohne Zusatz von Wasser bis zum Schmelzen des Chlorcalciums erhitzt; das Ammoniak selbst ist auch viel reiner, da dem Salmiak stets empyreumatische Substanzen beigemengt sind, welche bei dieser Darstellungsweise nicht mit übergehen. Die rückständige Masse kann man leicht aus dem Ballon herausschaffen, so dafs nur durch Unvorsichtigkeit das Gefäfs verloren geht. Bei der gewöhnlichen Darstellung des Ammoniaks in den Destillationsblasen erhält man es stets mit Zinnoxyd (durch die zinnernen Kühlgeräthschaften) verunreinigt.

119. Die Ammoniakflüssigkeit, welche im gewöhnlichen Leben Ammoniakspiritus genannt wird, hat den Geruch des Gases; sie schmeckt scharf, wie eine schwache Auflösung von Kali; thierische Substanzen werden von derselben wenig angegriffen, nur einige werden davon aufgelöst; auf der Zunge und der Haut zieht sie Blasen.

Auf dieselbe Weise verschafft man sich eine Auflösung von Ammoniak in Alkohol und Aether, wobei man jedoch noch sorgfältiger die Flüssigkeiten kalt erhalten mufs.

Verbindungen des Ammoniaks mit Jod,

120. Ob das Ammoniak sich mit einfachen Substanzen verbindet, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt. Leitet man Ammoniakgas zu Jod, so wird es absorbirt, und man erhält eine dunkle Flüssigkeit, $3.\overline{N}3\overline{H}+2\overline{J}$. Giefst man sie in Wasser, so löst sich Ammoniak, Jod-

wasserstoff-Ammoniak und Jod auf, und Jodamid, NH^2J, bleibt ungelöst zurück.

mit Metalloxyden,

Mit einigen Metalloxyden, mit dem Quecksilberoxyd, dem Silberoxyd u. s. w., verbindet sich das Ammoniak; am ausgezeichnetsten sind aber die Verbindungen mit den Chlorverbindungen und die mit verschiedenen Salzen.

mit Chlormetallen,

Einige von den Verbindungen des Ammoniaks mit Chlormetallen können sublimirt werden, ohne dafs sie sich zersetzen, z. B. das Quecksilberchloridammoniak; andere zerlegen sich schon, der Luft ausgesetzt; andere verbinden sich gar nicht mit dem Ammoniak, z. B. Chlorbarium, während Chlorcalcium und Chlorstrontium sich mit 4 Mal so viel Ammoniak verbinden, als nothwendig ist, um Salmiak mit dem Chlorwasserstoff zu bilden, welchen das Chlor, wenn es sich mit Wasserstoff verbindet, giebt. Auf ähnliche Weise verbindet sich das Ammoniak mit einer grofsen Anzahl von Salzen, z. B. dem schwefelsauren Silberoxyd. Diese Verbindungen sind denen,

mit Salzen,

welche das Wasser mit denselben oder ähnlichen Substanzen eingeht, zu vergleichen. Sie werden bei den Metallen angeführt werden.

Das Ammoniak verbindet sich mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelkohlenstoff, wenn man trocknes Ammoniakgas damit in Berührung bringt; mit dem letztern zu einer festen Verbindung, die sich verflüchtigen läfst.

mit Säuren und Wasser,

121. Mit Säuren verbindet es sich, wenn Wasser gegenwärtig ist, zu Salzen, welche den Kalisalzen am meisten gleichen, in denen aber nicht Ammoniak, sondern eine Verbindung von Ammoniak und Wasser enthalten und als Basis anzusehen ist. Diese Basis steht an Verwandtschaft der Magnesia gleich und ist schwächer als Kalkerde. Durch Kochen werden die Ammoniaksalze zersetzt, indem in dem entweichenden Wasserdampf Ammoniak verdampft. Von starken Säuren, z. B. Schwefelsäure, wird selbst durch langes Kochen nur wenig, von schwachen, z. B. von Benzoësäure, sehr bald viel abgeschieden.

Fehlt das Wasser, wenn man z. B. wasserfreie Schwefelsäure und Ammoniakgas auf einander einwirken läfst, so entstehen bei einigen Säuren Verbindungen, in denen weder das Ammoniak, noch die Säuren sich wie in den gewöhnlichen Salzen verhalten. Mit einigen Säuren kann man das Ammoniak auf indirectem Wege so verbinden, dafs eine Proportion Wasser austritt, wodurch die Amide, die gleich nachher erwähnt werden sollen, gebildet werden.

mit wasserfreier Säure.

Die Amide.

Mit dem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff u. s. w. verbindet es sich unmittelbar, gerade so wie es sich mit Wasser verbindet, wenn es sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu Salzen vereinigt; da nun das Wasser selbst in dieselbe Klasse mit dem Chlorwasserstoff gehört, so sind die Verbindungen des Ammoniaks mit dem Chlorwasserstoff u. s. w. dem Ammoniakhydrat (Ammoniumoxyd) analog zusammengesetzt, und so wie dieses dem Kaliumoxyd entspricht, so entspricht die Verbindung des Chlorwasserstoffs mit dem Ammoniak dem Chlorkalium.

Ammoniak und Schwefelchlorid.

122. Läfst man Schwefelchlorid und Ammoniakgas auf einander einwirken, so erhält man zwei Verbindungen: beim Ueberschufs von Schwefelchlorid einen flockigen, rothbraunen Körper, welcher in Alkohol und Aether löslich ist, und aus 1 Atom Schwefelchlorid, S Cl, und 1 Atom Ammoniak, 2N 6H, besteht, und bei einem Ueberschufs von Ammoniak ein citronengelbes Pulver. Das letztere enthält bei derselben Menge Schwefelchlorid doppelt so viel Ammoniak, als die erste Verbindung; erhitzt oder mit Wasser in Berührung gebracht, werden beide zersetzt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Schwefelchlorid aus diesen Verbindungen ausgetrieben. Der citronengelbe Körper giebt mit Wasser Chlorwasserstoff-Ammoniak und unterschweflichtsaures Ammoniak, welche sich im Wasser auflösen, und Schwefelstickstoff und Schwefel, welche ungelöst zurückbleiben. Diesen Rück-

Schwefelchlorid-Ammoniak, $SCl+NH^3$.

$SCl+2NH^3$.

Schwefelstickstoff, S^3N.

stand wäscht man zuerst mit Wasser aus und digerirt ihn darauf zu wiederholten Malen mit Aether, welcher den Schwefel auflöst, indem Schwefelstickstoff rein zurückbleibt.

Der Schwefelstickstoff ist gelb; erhält man ihn mit grüner Farbe, so wird er bei 100° gelb. Bei 140° zersetzt er sich ruhig in Stickstoff und Schwefel; rasch erhitzt, detonirt er heftig. Er löst sich etwas in kochendem Aether auf; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich krystallinisch daraus ab. Mit Wasser zersetzt er sich, ohne einen Rückstand zu lassen, in unterschweflichte Säure und Ammoniak; durch Wärme kann man diese Zersetzung beschleunigen. Aus der Bestimmung des Stickstoffgehalts und aus seiner Zersetzung mit Wasser findet man, dafs er aus 3 Atomen Schwefel und 2 Atomen Stickstoff besteht.

Mit Schwefelchlorür verbindet sich das Ammoniak gleichfalls; die pulverförmige, dunkelrothe Verbindung zersetzt sich mit Wasser, indem Schwefel zurückbleibt.

Ammoniak und Phosphorchlorid.

Ammoniak und Phosphorchlorid. P 3Cl 2N 4H.

123. Läfst man trockenes Ammoniakgas auf Phosphorchlorid einwirken, so erhält man einen weifsen Körper, P 3Cl 2N 4H, indem Chlorwasserstoff theils frei, theils mit Ammoniak verbunden sich entwickelt; ein Theil Chlorwasserstoff-Ammoniak (Salmiak) bleibt bei dem weifsen Körper zurück und kann, ohne ihn zu zersetzen, weder durch Hitze noch durch Wasser davon getrennt werden, P 5Cl und 4N 12H (4.N 3H) = P 3Cl 2N 4H und 2N 6H 2H 2Cl. Rührt man den weifsen Körper mit Wasser an und wäscht ihn mit kochendem Wasser aus, so bleibt ein weifses

P 2O 2N 3H.

Pulver zurück, P 2O 2N 3H, welches erhitzt, Wasserdämpfen ausgesetzt, sich in Phosphorsäure und Ammoniak zerlegt, P 2O 2N 3H und 3H 3O (3H) = P 5O und 2N 6H

(2.N3H); geschmolzen mit Kalihydrat, $\dot{K}\dot{H}$, giebt es dieselben Producte; eine Kalilösung wirkt nicht darauf ein. Erhitzt man das weifse Pulver bis zum dunklen Rothglühen, so entweicht Ammoniak und ein in Wasser unlösliches und geschmackloses weifses Pulver, P2ON, bleibt zurück, welches, wie die früheren, mit Wasserdämpfen und Kalihydrat Phosphorsäure und Ammoniak giebt, P2ON und $3.\dot{H}$=P5O und N3H.

P2N oder PH2N.

124. Erhitzt man den weifsen Körper, der sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorchlorid bildet, so entweichen Salmiak, Wasserstoff, Phosphor und Ammoniak. Setzt man das Erhitzen so lange fort, bis keine weitere Entwickelung von Salmiak bemerkbar ist, so erhält man ein weifses lockeres Pulver, welches weder bei einer starken Rothglühhitze schmilzt, noch sich verflüchtigt; es ist unlöslich in Wasser und fast in allen Säuren. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert; Schwefelsäure löst es nicht auf, concentrirte Schwefelsäure oxydirt es aber und giebt Phosphorsäure. In Alkalien ist es unlöslich; mit den festen Hydraten derselben erhitzt, giebt es Ammoniak und Phosphorsäure. Wasserstoff über die glühende Substanz geleitet, zersetzt sie, ohne dafs sich eine Spur Wasser bildet. Zwei Untersuchungen dieses Körpers sind vorhanden, die Vertrauen verdienen, nach der einen ist er ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil aus PH2N besteht, nach der andern ist er Phosphorstickstoff, P2N. Man erhält ihn am leichtesten wenn man zum Quecksilberchloridamid, HgCl+HgN2H, (s. B. 2. Quecksilber), das man in einem Kolben erhitzt, so lange Phosphor in Stücken hinzusetzt, als dieser noch darauf einwirkt, und dann die Masse zum Glühen erhitzt.

Chlor, Phosphor und Stickstoff.

125. Leitet man nicht getrocknetes Ammoniakgas zum Chlorphosphor, übergiefst die erhaltene Masse in einer Retorte mit Wasser und destillirt sie, so geht mit

dem Wasser ein flüchtiger Körper über, welcher sich in Krystallen in der Vorlage absetzt. Diese Krystalle lösen sich in Aether leicht auf und krystallisiren aus der Auflösung beim Verdampfen des Aethers. Bei 100° schmelzen sie; stärker erhitzt verflüchtigen sie sich. Sie erleiden durch Kaliauflösung, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure keine Veränderung; über glühendes Eisen geleitet, geben sie Stickstoffgas, Chloreisen und Phosphoreisen. Diese Substanz besteht demnach aus Stickstoff, Chlor und Phosphor.

Chlor und Stickstoff.

Darstellung des Chlorstickstoffs.

126. Füllt man eine kleine Glocke mit einer Auflösung von Salmiak, oder von einem anderen Ammoniaksalze, stellt sie in eine Schaale, die dieselbe Auflösung enthält, und läſst unter die Glocke Chlorgas treten, so wird das Chlorgas absorbirt; die Flüssigkeit erscheint gelb gefärbt, und auf der Oberfläche derselben unter der Glocke bilden sich ölartige Tropfen, die bald zu Boden sinken. Die Bildung des ölartigen Körpers wird sehr beschleunigt, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von 28° bis 30° hat; auſserdem ist dazu noch nothwendig, daſs die Auflösung nicht vollkommen mit Salmiak gesättigt ist, das heiſst, daſs man nicht so viel Salmiak im Wasser aufgelöst hat, als es aufzulösen vermag. Durch das Chlor wird das Ammoniak des Salmiaks (Chlorwasserstoff-Ammoniaks) zersetzt; ein Theil des, in die Flüssigkeit geleiteten, Chlors verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und bildet damit Chlorwasserstoff; ein anderer Theil Chlor verbindet sich mit dem freigewordenen Stickstoff zu dem ölartigen Körper, der, da er nur sehr wenig löslich in Wasser ist, sich bald aus der Flüssigkeit ausscheidet, in Tropfen ansammelt, und, da er schwerer als Wasser ist, zu Boden sinkt. Sein spec. Gewicht ist nämlich 1,653.

127. Der Chlorstickstoff ist eine pomeranzengelbe, ölartige Flüssigkeit, die bei 71° unverändert überdestillirt, bei 93° heftig kocht, bei 100° aber mit einem heftigen Knall explodirt, indem sie augenblicklich in Stickstoff und Chlor zerlegt wird, und zwar so, dafs auf 1 Maafs Stickstoff 3 Maafs Chlor gebildet werden. Ein tropfbar-flüssiger Körper wird bei dieser Zersetzung also gasförmig und nimmt einen ungefähr 500 Mal gröfseren Raum ein. Man kann die gewaltsamen Wirkungen dieser schnellen Ausdehnung leicht zeigen, wenn man eine Theetasse auf ein loses Brett stellt, und in der Theetasse einen Tropfen Chlorstickstoff, der mit etwas Wasser bedeckt ist, mit einem in Baumöl getauchten Stock oder einem heifsen Eisendraht berührt; durch die dadurch entstehende Explosion wird das Wasser umhergeschleudert und das Stück der Tasse, worauf der Chlorstickstofftropfen lag, tief in das Brett geschlagen. Schon durch diese heftigen Explosionen ist jeder Versuch mit dem Chlorstickstoff mit Gefahr verbunden, die dadurch noch vermehrt wird, dafs die Zersetzung durch die unbedeutendsten Umstände veranlafst wird. Mit Schwefel, Kohle, mit Metallen, mit Alkohol, Harz, Zucker, Wachs, Fett in Berührung gebracht, explodirt er nicht; mit Baumöl, Terpenthin, Kautschuck explodirt er dagegen, vor allen aber mit Phosphor am heftigsten. Da diese Verbindung nur in wissenschaftlicher Hinsicht wichtig ist, und, was davon als merkwürdig angeführt zu werden verdient, auch ohne Versuche verständlich ist, so würde es unverantwortlich sein, mit diesem gefährlichen Körper zu experimentiren. Dem Entdecker dieses Körpers wurde bei der Untersuchung desselben, durch eine Explosion, die eine Hand verstümmelt und ein Auge gefährlich verletzt.

Zersetzung des Chlorstickstoffs.

Ammoniak und Jodchlorür.

128. Kocht man ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure mit einem Ueberschufs von

Ammoniak und Jodchlorür.

Jod, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs der Salpetersäure mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, deren Chlor sich mit dem Jod vereinigt und eine braune Auflösung, welche Jodchlorür enthält, bildet.

NH2J. Setzt man zu dieser Auflösung Ammoniak hinzu, so fällt ein brauner Körper, NH2J, zu Boden, welcher als dichtes Pulver schwarz aussieht. Diese Verbindung ist eben so gefährlich, als Chlorstickstoff; da man aber kleine Quantitäten Jod anwenden kann, z. B. einen Gran, und die Verbindung ein fester Körper ist, welcher aufserdem noch durch seine Farbe sehr in die Augen fällt, so kann man sich leicht vor Gefahr sicher stellen. Man mufs den Niederschlag gleich filtriren, während er noch nafs ist, das Filtrum zerreifsen, und ihn darauf in ganz kleine Portionen zertheilen. Getrocknet explodirt er durch die leiseste Berührung, zuweilen sogar von selbst. Diese Methode ist viel leichter und weniger gefährlich, als wenn man Jod mit Ammoniak übergiefst; es wird alsdann gleichfalls ein Theil des Ammoniaks zersetzt, indem jodwasserstoffsaures Ammoniak und dieser Körper gebildet werden.

Der braune Körper zerlegt, mit einer Lösung von schweflichtsaurem Ammoniak oder arsenichter Säure übergossen, das Wasser, indem sich Jodwasserstoff und Schwefelsäure oder Arseniksäure bildet, und aus der Menge der letzteren hat man seine Zusammensetzung gefunden und besonders den Wasserstoff desselben bestimmen können; da der braune Körper sich durch Einwirkung des Ammoniaks auf das Jodchlorür bildet, so mufs dieses aus gleichen Atomen Chlor und Jod bestehen, J Cl, denn 2J2Cl und N3H=NH2J und 2H2Cl.

Kiesel.

Vorkommen und 129. Unter den Substanzen, welche die feste Erdrinde bilden, kommt keine in solcher Menge vor, als die

Kieselsäure (Kieselerde). Der Quarz, der Sand, sowohl der lose, als der im Sandstein zusammengebackene, sind Kieselsäure, welcher wenig fremde Bestandtheile beigemischt sind; im Feldspath, im Glimmer und in anderen Mineralien kömmt sie mit Thonerde und Kali verbunden vor, und liefert aufserdem noch, mit anderen Substanzen vereinigt, eine grofse Anzahl von Mineralien. Die Kieselsäure kann man durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium zerlegen, indem diese sich oxydiren und Kiesel ausgeschieden wird, welches zeigt, dafs die Kieselsäure aus Sauerstoff und Kiesel besteht. Gröfsere Mengen von Kiesel erhält man leichter durch die Zersetzung einer Verbindung von Fluorkiesel und Fluorkalium, die man erhält, wenn man eine Auflösung einer Verbindung von Fluorkiesel und Fluorwasserstoff, welche gewöhnlich Kieselflufssäure genannt wird, mit Kali sättigt. Die gebildete Verbindung, die nur wenig in Wasser löslich ist, trennt man durch's Filtrum, und trocknet sie nachher bei einer erhöhten Temperatur, welche jedoch nicht bis zur Rothglühhitze gehen darf. In einem gläsernen Rohre, welches an einem Ende zugeblasen ist, mengt man einen Theil dieser Verbindung mit $\frac{8}{10}$ bis $\frac{9}{10}$ Theilen Natrium (oder Kalium), indem man das Glasrohr gelinde erwärmt bis das Natrium schmilzt, und das Gemenge mit einem eisernen Draht umrührt. Das Gemenge wird dann über einer Spirituslampe erhitzt, und ehe das Glas noch roth glüht, fängt es im Innern des Rohres an stark zu glühen. Das Natrium verbindet sich mit dem Fluor des Kiesels, und der freigewordene Kiesel mit einem Antheil Natrium. Bringt man das Gemenge, welches aus Fluorkalium, Fluornatrium, Kieselnatrium und aus etwas unzersetztem Fluorkieselkalium besteht, in kaltes Wasser, so entwickelt sich Wasserstoff, denn das Kieselnatrium wird zersetzt, Kiesel wird ausgeschieden, und Natron durch Zersetzen des Wassers gebildet; das Wasser

Darstellung des Kiesels.



reagirt davon alkalisch. Bringt man das Unlösliche auf ein Filtrum und wäscht es mit warmem Wasser aus, so bewirkt die Verwandtschaft des freien Natrons zur Kieselsäure eine Zersetzung des Wassers und eine Oxydation des Kiesels; man mufs es daher mit kaltem Wasser auswaschen. Fährt man damit eine Zeit lang fort, so reagirt die durchgehende Flüssigkeit sauer, weil sich noch das unzersetzte Kieselfluorkalium, welches sauer reagirt, auflöst. Das Auswaschen setzt man so lange fort, bis das Wasser nichts mehr auflöst.

Eigenschaften des Kiesels.

130. Der Kiesel, den man auf diese Weise rein erhält, ist ein dunkelbraunes Pulver, welches stark abfärbt; erhitzt man ihn beim Zutritt der Luft, so wird nur $\frac{1}{3}$, im Sauerstoff sogar nicht mehr als $\frac{2}{5}$ vom Kiesel verbrannt, weil die Kieselerde, die sich bildet, das Uebrige einhüllt, welches, einmal erhitzt, nicht mehr an der Luft brennt. Den Kiesel kann man ohne vielen Verlust in einem kleinen Platintiegel, welchen man bis über die Hälfte damit füllt und nachher mit dem Deckel verschliefst, glühen; die auf der Oberfläche gebildete Kieselsäure trennt man leicht durch etwas Fluorwasserstoffsäure (Flufsspathsäure), von der sie aufgelöst wird. Stark erhitzt, schrumpft der Kiesel zusammen, nimmt eine intensivere, chocoladenbraune Farbe an, und wird so dicht und schwer, dafs er in Schwefelsäure untersinkt; in dünnen Schichten, welche man erhält, wenn man Kalium in Glasgefäfsen bis zum Verflüchtigen erhitzt, ist er mit brauner Farbe durchsichtig.

Verbindungen des Kiesels mit Sauerstoff.

131. Weder vor noch nach dem Glühen wird der Kiesel von Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salpetersalzsäure oxydirt. Vor dem Glühen verbindet er sich, erhitzt, mit dem Sauerstoff. In der Kälte wird er von Fluorwasserstoffsäure, wobei Wasserstoffgas entweicht und Fluorkiesel sich bildet, und von einer concentrirten Auflösung von Kali, wobei sich kieselsaures Kali bildet, aufgelöst. Nach dem Glühen, wenn er zusammengeschrumpft und dichter geworden ist, ist er im Sauerstoff-

gase nicht mehr entzündlich, vor der Löthrohrflamme stark erhitzt, wird er nicht verändert, und weder von schmelzendem Salpeter, noch von schmelzendem chlorsauren Kali oxydirt. Auflösungen von Fluorwasserstoffsäure und Alkalien, auch wenn sie damit gekocht werden, wirken nicht darauf. Beim Verbrennen der Körper in der atmosphärischen Luft, kommen Beispiele von einem ähnlichen Verhalten anderer Körper vor, welche diese Erscheinungen beim Kiesel hinreichend erklären; z. B. dafs poröse Kohle sich leichter oxydirt, als dichte, dafs verschiedene Metalle, unter anderen das Eisen, im feinvertheilten Zustande sich leicht entzünden, wenn sie aber erhitzt werden und zusammenbacken (sintern), oder wenn sie eine zusammenhängende Masse bilden, dazu einer hohen Temperatur bedürfen. Vollständig oxydirt man Kiesel, wenn man ihn mit kohlensaurem Kali mengt und erhitzt; noch ehe man die Hitze bis zum Rothglühen verstärkt hat, wenn man wenig kohlensaures Kali genommen hat, entsteht ein lebhaftes Glühen, Kieselsäure bildet sich, und Kohle wird ausgeschieden. Nimmt man viel kohlensaures Kali, so wird auch Kohlenoxydgas gebildet. Mit den Alkalien (Kali und Natron), aus welchen durch Glühen die letzte Proportion chemisch gebundenen Wassers nicht abgeschieden werden kann, geschmolzen, oxydirt sich der Kiesel, indem er das Wasser zersetzt, wobei, wie bei der Zersetzung der kohlensauren Alkalien, kieselsaure Verbindungen gebildet werden. 100 Theile Kiesel verbinden sich, wenn sie so oxydirt werden, mit 108 Theilen Sauerstoff. Aufser der Kieselsäure kennt man keine andere Verbindung des Kiesels mit dem Sauerstoff; aus den Verbindungen der Kieselsäure mit Basen geht mit grofser Wahrscheinlichkeit hervor, dafs in der Kieselsäure drei Atome Sauerstoff enthalten sind; darnach würde das Verbindungsverhältnifs des Kiesels 277,78 betragen.

mit Schwefel,

Erhitzt man Kiesel in gasförmigem Schwefel, so verbindet er sich damit unter Feuererscheinungen und bil-

det, wenn die Verbindung vollständig erfolgte, eine weifse Masse, welche, mit Wasser in Berührung gebracht, sich ohne Rückstand darin auflöst, dabei aber das Wasser zersetzt; der Wasserstoff des Wassers verbindet sich nämlich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, welcher sich als Gas entwickelt, und an Sauerstoff wird dadurch gerade so viel frei, als nöthig ist, um mit dem Kiesel Kieselsäure zu bilden, welche, obgleich sie sonst im Wasser unlöslich ist, aufgelöst wird. Aus dieser Zersetzung kann man die Zusammensetzung des Schwefelkiesels, wie beim Schwefelwasserstoff angeführt werden wird, berechnen, welcher darnach 70 p. C. Schwefel enthält.

mit Chlor,

Läfst man Chlorgas über Kiesel in einer kleinen Kugel (ungefähr wie beim Chlorschwefel (S. 81. §. 88.) angeführt ist) streichen, so entzündet sich der Kiesel und verbindet sich mit dem Chlor zu einem flüchtigen Körper, welchen man, wenn man mit der ersten Kugel eine zweite, die man sehr kalt erhalten mufs, in Verbindung bringt, tropfbar-flüssig gewinnen kann. In gröfserer Menge kann man sich diesen Chlorkiesel bereiten, wenn man in einem Porcellanrohr Kieselsäure und Kohle, die man innig mit einander gemengt hat, stark erhitzt, Chlor darüber streichen läfst, und die entwickelten Gasarten durch ein Gefäfs entweichen läfst, welches sehr kalt erhalten werden mufs. Das Chlor vermag nicht aus der Kieselerde den Sauerstoff abzuscheiden; wenn man aber Kohle hinzusetzt, so wirkt die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff zugleich noch mit, und Kohlenoxydgas und Chlorkiesel werden gebildet. Für die Darstellung des Metalls der Thonerde ist diese Methode besonders wichtig; bei der Thonerde wird sie daher ausführlicher angeführt werden. Die gelbliche Farbe des Chlorkiesels rührt von etwas absorbirtem Chlorgase her; durch Schütteln mit Quecksilber, welches sich mit dem freien Chlor verbindet, erhält man ihn farblos. Er wird bei — 20° noch nicht fest und kocht bei 50°. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt er es sogleich, und Chlorwasserstoff und Kieselsäure, welche sich als Gallerte absondert, wer-

den gebildet. Der Chlorkiesel enthält also (s. §. 99.) 82,7 p. C. Chlor. Das spec. Gewicht des gasförmigen Chlorkiesels beträgt 5,9; 1 Maafs des Gases enthält demnach 2 Maafs Chlor.

mit Fluor,

Fluor und Kiesel kann man leicht verbunden erhalten; sie bilden einen gasförmigen Körper, welcher, da er die Eigenschaften einer Säure hat, bei den Säuren abgehandelt werden wird. Das spec. Gewicht des gasförmigen Fluorkiesels beträgt 3,6, und 1 Maafs Fluorkiesel enthält eben so viel Kiesel, als 1 Maafs Chlorkiesel.

Bromkiesel.

Bromkiesel erhält man auf dieselbe Weise wie Chlorkiesel; durch Destillation mit Quecksilber gereinigt, bildet er eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Schwefelsäure ist, und die bei ungefähr —14° erstarrt, und zwischen 148° bis 150° kocht.

Kieselmetalle.

Der Kiesel verbindet sich mit verschiedenen Metallen, insbesondere mit Platin und Eisen, aber nur in dem Augenblicke, wenn er aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird.

Si = 277,78.

Bor.

Vorkommen und Darstellung des Bors.

132. Das Bor kommt in der Natur nur mit Sauerstoff verbunden als Borsäure vor, die ausführlicher bei den Säuren abgehandelt werden wird; sie hat ihren Namen von dem Borax, welcher aus Borsäure und Natron besteht, erhalten.

Aus der Borsäure selbst kann man zwar das Bor gewinnen, wenn man sie, um sie wasserfrei zu erhalten, schmilzt, pulvert, mit Kalium oder Natrium mengt und erhitzt; ein Theil der Borsäure wird zersetzt, Bor wird ausgeschieden, und der damit verbundene Sauerstoff vereinigt sich mit dem Kalium zu Kali, welches mit dem andern Theil Borsäure borsaures Kali bildet. Leichter und besser erhält man das Bor aber, wenn man es auf eine ähnliche Weise darstellt, wie den Kiesel. Man wendet dazu eine Verbindung von Fluorbor und Fluorka-

lium an, welche sich bildet, wenn man Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure sättigt, und dazu tropfenweise Fluorkalium hinzusetzt. Man mufs diese Verbindung, welche sehr wenig löslich in Wasser ist, um durch Kalium daraus Bor auszuscheiden, eben so behandeln, wie das Fluorkieselkalium, nur mit dem Unterschiede, dafs man gleiche Theile Fluorborkalium und Kalium nimmt, und statt eines gläsernen Rohres einen eisernen Cylinder anwendet. Erhitzt, verbindet sich das Kalium mit dem Fluor, und man erhält ein Gemenge von Fluorkalium und Bor. Mit Wasser behandelt, wird das Fluorkalium aufgelöst, und Bor bleibt zurück. Zum weiteren Auswaschen mufs man nicht reines Wasser nehmen, sondern eine Auflösung von Salmiak, denn das Bor löst sich in Wasser etwas auf, in einer Salmiakauflösung dagegen nicht; mit Alkohol wäscht man nachher das Salmiak weg.

Eigenschaften des Bors.

133. Das Bor erhält man, so bereitet, als ein dunkelbraunes Pulver, mit einem Stich in's Grüne; im luftleeren Raume, oder in Gasen, die sich nicht damit verbinden, bis zum Rothglühen erhitzt, sintert (schrumpft) es zusammen und bekommt eine intensivere Farbe, erleidet aber keine weitere Veränderung. In atmosphärischer Luft oder im Sauerstoffgase erhitzt, brennt es unter starkem Funkensprühen mit intensivem Lichte und bildet Borsäure. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen, zersetzt es die Kohlensäure, und borsaures Kali wird gebildet. Durch Salpetersäure und verschiedene andere Substanzen wird es leicht oxydirt; es bildet sich immer Borsäure. Eine andere Oxydationsstufe ist nicht bekannt.

Verbindungen des Bors mit Sauerstoff,

mit Schwefel,

Schwefel und Bor verbinden sich unter Lichtentwickelung, wenn man Bor in Schwefelgas erhitzt; löst man diese Verbindung in Wasser auf, so wird sie zersetzt, Borsäure wird gebildet, und der Wasserstoff des Wassers beträgt gerade so viel, um mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff zu bilden.

mit Chlor,

Kommt Chlorgas mit ungeglühtem Bor in Berührung, so entzündet es sich von selbst darin. Mit geglühtem Bor geschieht die Verbindung erst, wenn es erhitzt wird;

es bildet sich ein farbloser, gasförmiger Körper, welcher das Wasser zersetzt, indem Borsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Das spec. Gewicht des gasförmigen Chlorbors beträgt 4,035; ein Maafs desselben enthält demnach $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlor.

mit Fluor.

Fluorcalcium (Flufsspath), mit Borsäure geglüht, bildet borsauren Kalk und Fluorbor, welches eine Säure ist, und deswegen erst bei den Säuren abgehandelt werden wird. Das spec. Gewicht des Fluorbors beträgt 2,308, und 1 Maafs Fluorbor enthält eben so viel Bor, als 1 Maafs Chlorbor.

Ein Maafs Fluorbor verbindet sich mit einem Maafs Ammoniakgas, wenn man beide zusammenleitet, zu einem festen Körper, welcher sich unzersetzt sublimiren läfst, mit zwei Maafs und drei Maafs zu flüssigen Verbindungen. Auch mit Chlorbor, Chlorkiesel und Fluorkiesel verbindet sich das Ammoniak; mit Wasser in Berührung gebracht, werden diese Verbindungen zersetzt.

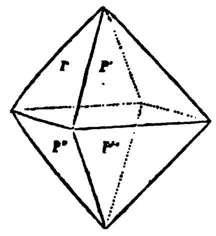
Das Verbindungsverhältnifs des Bors ist durch die Untersuchung des borsauren Natrons (s. B. I. Abth. 2. §. 143.) bestimmt worden; aus der Zusammensetzung der borsauren Salze und des weinsteinsauren Borsäure-Kali folgt, dafs die Borsäure 3 At. Sauerstoff und höchst wahrscheinlich ein Doppelatom Bor enthält.

$$\text{B} = 136,20.$$

Kohlenstoff.

Krystallform.

134. Der Kohlenstoff kommt ganz rein in der Natur vor, als Diamant; man findet ihn in Golkonda, Visapour und in Brasilien. Er kommt selten in Octaëdern mit ebenen Flächen vor (ein Octaëder ist ein von acht ähnlichen, gleichseitigen Dreiecken *P* begrenzter Körper). Gewöhnlich ist er durch eine grofse Anzahl gekrümmter Flächen begrenzt, die secundäre Flächen des Octaëders sind; doch ist er



immer nach den Flächen des Octaëders spaltbar, welche einen eigenthümlichen, ausgezeichneten Glanz (Diamantglanz) haben. Die Oberfläche der rohen Diamanten ist gewöhnlich rauh. Der Diamant ist vollkommen farblos, wenn er rein ist, doch kommt er auch hellbraun, gelblich, rosenroth, grün und blau, zuweilen auch dunkelblau und schwarz vor. Diese Farben rühren unstreitig von fremden Beimengungen her. Sein spec. Gewicht ist 3,5 bis 3,55.

Härte. Bestimmung der Härtegrade.

135. Der Diamant ritzt alle bekannten Körper; er ist also der härteste von allen. Die Härte der Körper bestimmt man durch das relative Verhalten derselben gegen einander; man wählt als Anhaltspunkte gewisse Substanzen, die zu einer solchen Prüfung sich eignen. Der kohlensaure Kalk (der Kalkspath), wird z. B. vom Flufsspath geritzt, der Flufsspath vom Quarz, der Quarz vom Diamant. Die Härte dieser Körper läfst sich also durch dieses Verhalten angeben. Das Glas wird vom Quarz geritzt, es ritzt aber den Flufsspath; das Glas ist folglich härter als Flufsspath und weicher als Quarz. Man kann noch mehr Zwischenstufen machen, als diese drei Körper, und so die Härte ziemlich genau bestimmen; in Zahlen kann man sie aber nicht angeben. Man kann nicht sagen, dafs ein Körper um ein Bestimmtes härter sei, als ein anderer. Die Härte der Körper kann also nicht so angegeben werden wie man ihre Schwere durch das specifische Gewicht bestimmt.

Spalten des Glases durch den Diamant.

136. Der Diamant ritzt nicht allein das Glas, sondern er spaltet es auch. Ein ritzender Körper wirkt wie eine Säge, ein spaltender wie ein Beil. Das Zerschneiden des Glases durch die rohen Diamanten beruht darauf, dafs die secundären Flächen, welche die Oberfläche des rohen Diamants bilden, krumm sind, so dafs die Kante, welche von zwei Flächen gebildet wird, keine gerade, sondern eine krumme Linie ist. Wenn man den Diamant gegen das Glas so hält, dafs die beiden Flächen, welche die krumme Linie bilden, gleich gegen die Glasplatte geneigt sind, und, indem man eine Linie mit

der Kante, welche die beiden krummen Flächen bilden, zieht, an verschiedenen Theilen der Linie einen leisen Druck anwendet, so zerspaltet man das Glas nach der Richtung dieser Linie. Geschliffene Diamanten, wie man sie gewöhnlich erhält, spalten das Glas nicht, weil die Kanten derselben gerade Linien bilden; schleift man sie aber mit krummen Kanten, so spalten sie das Glas. Rubin, Quarz und andere Substanzen, die härter als Glas sind, spalten, wenn sie auf ähnliche Weise, wie der Diamant, mit krummen Flächen geschliffen werden, gleichfalls das Glas, nur nutzen sie sich ab, weil sie nicht so hart als der Diamant sind.

Die Kohle schmilzt nicht bei erhöhter Temperatur.

137. Der Diamant, oder auch jede andere Kohle, schmilzt bei keinem Hitzgrade, welchen man hervorbringen kann; natürlich mufs kein Zutritt der Luft Statt finden. Man kann den Diamant, in Kohlenpulver eingefüttert, glühen, oder ihn im luftleeren Raum, oder in Gasarten, die keinen Sauerstoff enthalten, bis zur höchsten Temperatur erhitzen, ohne dafs er schmilzt. Man glaubte, die Spitzen von Kohlen, welche man als Leiter eines electrischen Stromes anwandte, und dadurch bis zu einer sehr hohen Temperatur erhitzte, geschmolzen zu haben, allein es war nur die Asche der Kohle, welche auf der Oberfläche der Spitzen geschmolzen war. Die Unschmelzbarkeit der Kohle ist die Ursache, dafs sie, da man sie aus verschiedenen kohlehaltenden organischen Substanzen gewinnt, ein so verschiedenes Ansehen hat.

138. Steinkohlen und Holz enthalten Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Beim Erhitzen verbinden die beiden letztern Substanzen sich theils unter einander, theils mit dem Kohlenstoff und gehen als flüchtige Verbindungen fort. Was zurückbleibt, ist fast ganz reine Kohle. Steinkohlen, die beim Erhitzen nicht weich werden, geben eine dichte, schwere Kohle, die dem Aeufsern nach sehr verschieden von der leichten und porösen Kohle ist, welche man aus Steinkohlen erhält, die beim Erhitzen weich werden und beim Entwickeln der Gas-

Coaks.

arten sich aufblähen. Die Kohle, welche man durch Austreibung der gasförmigen Bestandtheile aus den Steinkohlen erhält, nennt man Coaks. Das Holz schmilzt weder, noch wird es weich; die Kohle bleibt daher in der Form des Holzes als eine sehr poröse Masse zurück, welches von den flüchtigen Theilen, die durch die Hitze ausgetrieben worden sind, herrührt. Hartes Holz hinterläfst eine schwere und feste Kohle; von weichem Holz ist sie leicht und locker. Sehr stark erhitzt, verändert die Holzkohle ihre Eigenschaften, sie sintert zusammen, wird schwer und dicht und schwer entzündlich, wie Coaks, welches zuweilen bei der Kohle der Fall ist, die in den Hohöfen der grofsen Hitze, welche zum Ausschmelzen des Eisens erforderlich ist, ausgesetzt war.

Holzkohle.

Thierische Kohle.

Thierische Substanzen schmelzen gewöhnlich vollkommen beim Erhitzen; die entweichenden Gasarten verursachen ein Kochen der Masse, welche nach der erfolgten Zersetzung eine sehr blasige Kohle zurückläfst.

Löslichkeit der Kohle im Gufseisen.

139. Würde man im Stande sein die Kohle aufzulösen, zu schmelzen oder zu sublimiren, so würde man durch eine dieser Methoden: die Körper krystallisirt zu erhalten, auch die Kohle krystallinisch erhalten, und also sehr wahrscheinlich Diamanten machen können; für die Wissenschaft scheint dieser Versuch übrigens jetzt noch von keinem gröfseren Interesse zu sein, als der, dafs man durch Auflösen des Schwefels in verschiedenen Flüssigkeiten Schwefelkrystalle erhalten kann, denen vollkommen gleich, die in der Natur vorkommen. Uebrigens giebt es ein Auflösungsmittel für die Kohle, nämlich schmelzendes Gufseisen; wenn man es mit einem Ueberschufs von Kohle in Berührung bringt, so wird diese aufgelöst und sondert sich beim Erkalten aus dem flüssigen Gufseisen in schönen und grofsen blätterigen Krystallen aus. Die so krystallisirte Kohle nennt man Graphit; sie ist vollkommen undurchsichtig, weich anzufühlen, hat metallischen Glanz und ein spec. Gewicht von ungefähr 2,5. Es ist dieselbe Substanz, die im Urgebirge vorkommt,

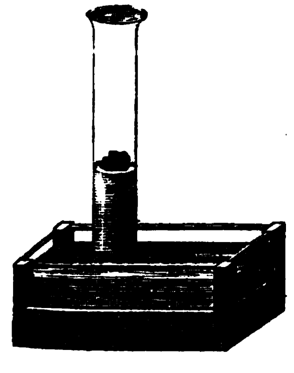
Graphit.

also in den Theilen der Erdrinde, welche einst durch eine hohe Temperatur flüssig waren. Am reinsten findet sie sich in Borrowdale; man macht daraus die Bleistifte. Aufser dieser Substanz kommt noch eine fast reine Kohle in der Natur vor, welche ohne Flamme und Geruch brennt, und unter dem Namen Kohlenblende oder Anthrazit bekannt und der Steinkohle sehr ähnlich ist. Den Kienrufs werde ich beim Verbrennen der Körper in der Luft anführen.

Anthrazit.

Wie übrigens zwei, durch ihre äufseren Eigenschaften, von einander ganz verschiedene Körper, wie der Diamant und der Graphit, in chemischer Hinsicht vollkommen gleich sein können, folgte schon aus einem früheren Beispiel, nämlich aus den Versuchen mit dem Schwefel, welcher, bis über 160° erwärmt und in kaltes Wasser gegossen, eine braune, zähe Masse bildet, die dem gelben, spröden Schwefel, den man durch langsames Erkalten erhält, ganz unähnlich ist.

140. Da die Kohle nicht schmilzt, so kann man sie auf verschiedene Weise in einem sehr porösen, oder in einem sehr fein vertheilten Zustande erhalten, und sie daher vorzugsweise zu Versuchen, bei welchen man durch eine grofse Oberfläche wirken will, anwenden. In der Holzkohle erkennt man unter dem Mikroskop ganz deutlich und unverändert die Zellen und Gefäfse des frischen Holzes, wenn man dünne Queerschnitte zu einem sehr dünnen Blättchen abschleift; die Oberfläche dieser Zellen und Gefäfse beträgt z. B. für 1 Cubik-Zoll Kohle mehr als 100 Quadratfufs. Hat man durch Glühen die darin enthaltene Luft ausgetrieben, und löscht die Kohle unter Quecksilber aus, damit sie nicht von Neuem Luft aufnehmen kann, und läfst sie



dann in einen Cylinder, worin eine Luftart enthalten ist, treten, so wird, nach der Natur der Luftart, eine verschiedene Quantität davon absorbirt werden. 1 Maafs Buchsbaumkohle absorbirt z. B. 35 Maafs Kohlensäuregas; Fichtenkohle, welche gröfsere Zellen und Gefäfse hat, also eine geringere Oberfläche als die Buchsbaumkohle darbietet, ungefähr die Hälfte von dem, was diese absorbirt. Auf dieselbe Weise verhält sich die Kohle zu Farbestoffen oder zu riechenden Stoffen, welche in Wasser oder anderen Flüssigkeiten aufgelöst sind; schüttelt man rothen Wein nur eine kurze Zeit mit Kohle, so wird er vollkommen entfärbt; läfst man fuselölhaltigen Branntwein eine Zeit lang mit Kohle stehen, so verliert er den unangenehmen Geruch und Geschmack des Fuselöls. Diese Eigenschaften besitzt nicht die Kohle allein, sondern auch andere poröse Körper, und da sie von der Anziehung der Oberfläche herrühren, so werden sie in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuchs weitläufig abgehandelt werden.

Verbrennen der Holzkohle im Sauerstoffgase.

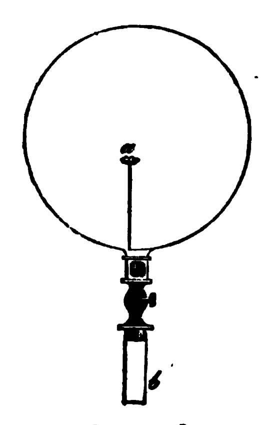
141. Wird Holzkohle in atmosphärischer Luft verbrannt, so verschwindet sie vollkommen, indem sie nur ein Wenig Asche, die von fremden Beimengungen herrührt, zurückläfst. Im Sauerstoffgase geht diese Verbrennung schneller vor sich. Man kann diesen Versuch in einer Glocke oder Flasche machen, indem man die Kohle auf einen, unten etwas umgebogenen, Eisendraht steckt. Wenn man die Kohle glühend hineinbringt, so fängt sie an stark zu brennen, indem sie sich mit einer kleinen Flamme umgiebt. Die Flamme rührt daher, dafs da, wo Sauerstoff und Kohle mit einander in Berührung sind, sich zuerst die niedrigste Oxydationsstufe der Kohle, das Kohlenoxydgas, bildet, welches mit dem überschüssig zutretenden Sauerstoffgase sich zu Kohlensäure verbindet. Die Kohle verschwindet, und die Gasarten in der Glocke bleiben vollkommen farblos. Die leichten Kohlenarten verbrennen schon,

so wie die Holzkohle, in der atmosphärischen Luft; die Verbrennung der dichteren dagegen, z. B. die der schweren Coaks, findet nur mittelst eines Gebläses oder eines starken Luftzuges Statt. Auch Graphit und Diamant brennen, angezündet, nicht in atmosphärischer Luft fort; im Sauerstoffgase verbrennen sie jedoch vollkommen, ohne einen Rückstand zu lassen. Um den Diamant im Sauerstoffgase zu verbrennen, füllt man eine Flasche mit Sauerstoffgas nach der gewöhnlichen Weise über dem Gasbehälter, befestiget auf ein Stück *a* eines irdenen Pfeifenstiels den Diamant mit etwas Gyps, und den Pfeifenstiel steckt man auf das eine, unten umgebogene Ende eines Drahtes. Den Diamant erhitzt man vor dem Sauerstoffgebläse mit einer Spirituslampe, gerade so, wie man das Platin damit zum Schmelzen erhitzt (p. 13.), und bringt ihn, sobald er angezündet ist, recht schnell in die Flasche mit Sauerstoffgas; er fährt alsdann fort zu brennen und verschwindet vollkommen. Giefst man Kalkwasser (eine Auflösung von Kalkerde in Wasser) in hinreichender Menge in die Flasche, so erhält man einen starken weifsen Niederschlag, welcher kohlensaure Kalkerde ist; die Kohlensäure ist durch die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Diamant gebildet worden.

Zusammensetzung der Kohlensäure.

142. Da also der Kohlenstoff sich mit Sauerstoffgas zu einem gasförmigen Körper verbindet, so entsteht die Frage, nimmt das Sauerstoffgas, indem es sich mit dem Kohlenstoff verbindet, an Raum zu oder ab, oder bleibt der Raum derselbe? Diese Frage kann man durch einen Versuch mit Sicherheit entscheiden. An einer gläsernen Kugel bringt man einen Ansatz an, an dem inwendig ein Eisendraht befestigt ist, der ein Körbchen aus Platindraht *a* trägt, auf welchem einige Diamanten liegen. An dem Ansatz befindet sich ein Hahn, den man auf eine Luftpumpe schraubt. Nachdem man die Kugel luftleer gemacht, den Hahn verschlossen und auf eine Glocke mit

Sauerstoff geschroben hat, füllt man, indem man den Hahn wieder öffnet, die Kugel mit Sauerstoffgas, und verschliefst darauf den Hahn wieder. Durch einen Brennspiegel wird der Diamant entzündet, welcher im Sauerstoffgase fortfährt zu brennen; die Kugel läfst man alsdann bis zu der Temperatur erkalten, welche sie beim Beginn des Versuchs hatte. Wird nun an den Hahn ein Glasrohr angeschroben, das man in Quecksilber etwa bis *b* stellt, und dieser geöffnet, so wird, wenn das Sauerstoffgas sich zusammenzog, indem es sich mit der Kohle verband, das Quecksilber in die Höhe und in die Kugel steigen, wenn es sich ausdehnte, wird das Quecksilber im Glasrohre heruntergedrückt werden. Keines von beiden findet aber Statt. Es folgt aus diesem Versuche, dafs die Kohlensäure, welche durch die Verbindung des Sauerstoffs mit der Kohle entstanden ist, genau denselben Raum einnimmt, als das Sauerstoffgas selbst. Wenn man also das spec. Gewicht der Kohlensäure kennt, so braucht man nur das spec. Gewicht des Sauerstoffs davon abzuziehen, um zu bestimmen, wie viel Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff vereinigt hat.



Das spec. Gewicht der Kohlensäure beträgt nach den genauesten Bestimmungen 1,5204 und da in einem Maafse gasförmiger Kohlensäure ein Maafs Sauerstoffgas enthalten ist, so bestehen 1,5204 Th. Kohlensäure darnach aus 0,4147 Kohlenstoff (1,5204 — 1,1057) und 1,1057 Sauerstoff oder 100 Th. aus 27,275 Kohlenstoff und 72,725 Sauerstoff; die Zusammensetzung der Kohlensäure läfst sich jedoch genauer durch die Untersuchung des Benzins und Naphthalins bestimmen.

Hypothese über das spec. Gewicht

143. Für die Betrachtung der Zusammensetzung verschiedener kohlenstoffhaltiger Verbindungen ist es sehr

bequem, den Kohlenstoff als Gas, dem Maafse nach angeben zu können. Da der Kohlenstoff aber bei keiner Temperatur flüchtig ist, so kann das Gewicht des gasförmigen Kohlenstoffs nur hypothetisch bestimmt werden; es kann der Kohlenstoff in der Kohlensäure mit 2, oder auch mit 1 Maafs Sauerstoffgas verbunden sein. Zu der richtigeren Hypothese kann man in diesem Fall nur durch das Verhalten zweier Substanzen, welche beide gasförmig sind und sich zu einem gasförmigen Körper verbinden, geleitet werden. Nun findet man, dafs, wenn 1 Maafs eines Gases sich mit 1 Maafs eines anderen Gases verbindet, dabei keine Verdichtung Statt findet. Im Stickstoffoxyd ist 1 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs Stickstoffgas so verbunden, dafs sie 2 Maafs Stickstoffoxyd bilden. Ein Maafs Chlorgas und 1 Maafs Wasserstoffgas geben 2 Maafs Chlorwasserstoffgas; dagegen sind im Stickstoffoxydul 1 Maafs Stickstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas so verbunden, dafs sie 1 Maafs Stickstoffoxydul bilden, und 1 Maafs Wasserstoffgas giebt mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas 1 Maafs Wassergas. Ein Maafs Sauerstoffgas verbindet sich nun mit Kohlenstoff zu 1 Maafs Kohlensäure, und 1 Maafs Kohlenoxydgas mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoff zu 1 Maafs Kohlensäure; in 1 Maafs Kohlenoxydgas ist also $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas enthalten. Verhält sich daher die Kohlensäure dem Stickstoffoxydulgase und dem Wassergase, und das Kohlenoxydgas dem Stickstoffoxydgase analog, so enthält ein Maafs Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas, und 1 Maafs Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas; demnach würde das spec. Gewicht des Kohlenstoffgases, wenn das der Kohlensäure 1,5204 ist, 0,8294 (2.0,4147) betragen; berechnet man aber das spec. Gewicht der Kohlensäure aus dem Verbindungsverhältnifs des Kohlenstoffs (=75), so beträgt es 1,52035 $\left(\frac{1,1057 \ . \ 275}{2 \, . \, 100}\right)$ und das des gasförmigen Kohlenstoffs 0,8293.

des Kohlenstoffgases.

Die Kohlensäure, das Kohlenoxydgas und die ande-

ren Verbindungen der Kohle mit dem Sauerstoff werden bei den Säuren abgehandelt werden.

An Verwandtschaft zum Sauerstoff übertrifft, bei einer erhöhten Temperatur, die Kohle fast alle anderen Körper, und da sie unschmelzbar ist, leicht durch Verbrennen wieder entfernt werden kann, und ihre Sauerstoffverbindungen als Gase entweichen, so eignet sie sich vor allen anderen Substanzen dazu, die Metalloxyde zu reduciren, d. h. ihnen ihren Sauerstoff zu entziehen, und das Metall mit seinen eigenthümlichen Eigenschaften daraus wieder darzustellen.

Die Kohle verbindet sich mit dem Schwefel, dem Chlor,dem Stickstoff und einigen Metallen. Von besonderer Wichtigkeit und sehr zahlreich sind die Verbindungen mit dem Wasserstoff, die mit dem Wasserstoff und Sauerstoff, und die mit dem Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche die Hauptbestandtheile der Thiere und Pflanzen ausmachen.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff.

144. Die Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, welche theils in den Pflanzen und Thieren schon gebildet vorkommen, theils durch chemische Veränderungen dieser so gebildeten Verbindungen hervorgebracht werden, sind sehr zahlreich; einige derselben stehen in gar keiner oder in geringer, andere in der mannigfaltigsten Beziehung zu den anderen Substanzen. Dem Plane dieses Lehrbuches gemäfs werde ich daher diese letzteren jetzt gleich abhandeln, und mich dabei auf die wichtigsten beschränken, damit der Leser, da ich sie späterhin häufig zu erwähnen habe, das, was er davon zu wissen nöthig hat, kennen gelernt hat; die übrigen werde ich theils bei den Säuren, theils gleich nach den Metallen, und diejenigen Verbindungen, welche als Nahrungsmittel hauptsächlich wichtig sind, in der Chemie der Pflanzen- und Thierstoffe abhandeln.

Da die Verbindungen, welche ich in dieser Abtheilung abzuhandeln habe, mit verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, was ihre Zusammen-

setzung, Bildung und Zersetzung anbetrifft, zusammengehören, so werde ich zuerst die Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und darauf die künstlichen und natürlichen Verbindungen derselben anführen; auf diese werde ich mehrere, für die Chemie wichtige Stickstoffverbindungen, welche sich daran anschliefsen, folgen lassen.

Das Verbindungsverhältnifs des Kohlenstoffs hat man nach sehr verschiedenen Methoden zu ermitteln versucht (s. B. I. §. 733). Am genauesten findet man es durch die Untersuchung des Naphthalins und Benzins; die zuverlässigsten Beobachtungen haben so nahe die Zahl 75 gegeben, dafs man diese als die richtige annehmen darf.

C = 75.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs in ihren Verbindungen mit einander.

Untersuchung der Verbindungen, welche Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten, durch Verbrennen im Sauerstoffgase.

145. Verbrennt irgend eine Substanz, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, z. B. Oel, Wachs, Holz u. a., so sehen wir, dafs entweder kein Rückstand bleibt, oder höchst unbedeutend wenig an Asche, welche von fremden Beimengungen herrührt; wir haben zu untersuchen, welche Verbindungen hierbei entstehen, die sich unseren Augen entziehen. Man kann die Substanzen in Glocken, oder in verschlossenen Gefäfsen verbrennen, und zeigen, dafs sich Wasser und Kohlensäure bilden, beide kennen wir ihrer Zusammensetzung nach genau. Kann man also genau bestimmen, wie viel Wasser und Kohlensäure man beim Verbrennen einer Substanz erhält, so berechnet man daraus, wie viel Wasserstoff und Kohlenstoff sie enthält; ihren Sauerstoffgehalt erhält man, wenn man vorher die Substanz wägt. Was sie mehr gewogen hat, als der gefundene Wasserstoff und Kohlenstoff, war Sauerstoff. Direct kann man

den Sauerstoff auch dadurch finden, dafs man die Menge Sauerstoffgas, welche zum Verbrennen angewandt wird, dem Maafse nach bestimmt. Ein Maafs Sauerstoffgas giebt ein Maafs kohlensaures Gas; was vom angewandten Gase also beim Verbrennen verschwunden ist, hat sich mit dem Wasserstoff der angewandten Substanz verbunden. Bestimmt man nun das beim Verbrennen gebildete Wasser, berechnet dessen Sauerstoffgehalt, und zieht von diesem die Menge Sauerstoff ab, welche von dem zum Verbrennen angewandten Gase verschwunden ist, so erhält man den Sauerstoffgehalt der Substanz. Die vollständige Verbrennung und die genaue Aufsammlung der gebildeten Substanzen haben bei dieser Art der Verbrennung mit Sauerstoffgas grofse Schwierigkeiten.

durch den allmähligen Verbrennungsprocefs,

146. Am besten wendet man, um diese Verbindungen zu oxydiren (verbrennen), Kupferoxyd an. Die festen und flüssigen Körper mengt man damit in einem Glasrohr (Verbrennungsrohr); die gasförmigen, flüssigen und flüchtigen läfst man durch ein solches mit Kupferoxyd gefülltes Rohr streichen. Erhitzt man das Kupferoxyd bis zur Rothglühhitze, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Kohlenstoff der Substanz zu Kohlensäure, und mit ihrem Wasserstoff zu Wasser. Aus dem Kupferoxyd kann man durch Glühen keinen Sauerstoff austreiben, so dafs es nur so viel Sauerstoff abgiebt, als sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff verbindet; bei Substanzen, die schwer zu verbrennen sind und sich nicht leicht mit dem Kupferoxyd innig mengen lassen, leitet man zuletzt noch Sauerstoffgas durch das Rohr. Eine geringe Menge Kohle, z. B. ein Absatz an der innern Wand des Glasrohrs, wird auch von der gasförmigen Kohlensäure weggenommen, die sich damit zu Kohlenoxydgas verbindet, welches sogleich dem Kupferoxyd Sauerstoff entzieht und damit Kohlensäure bildet. Enthält die Verbindung, welche man zur Untersuchung anwenden will, Stickstoff, so wird es als Stickstoffgas ausgeschieden, und durch einen besonderen Versuch bestimmt.

vermittelst des Kupferoxyds.

Bereitung des Kupferoxyds.

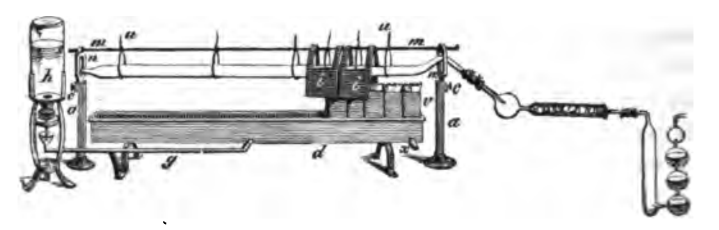
147. Das Kupferoxyd bereitet man am besten, wenn man reines Kupfer in reiner Salpetersäure auflöst, wodurch man salpetersaures Kupferoxyd erhält, die Auflösung in einer Porcellanschale abdampft, und so weit es die Hitze, welche man im Sandbade erreichen kann, gestattet, das trockene Salz noch in der Schale, unter fortdauerndem Umrühren, zersetzt; die Oxydation kann man in einer Retorte vornehmen, die man in einem Sandbade so lange erhitzt, als noch Salpetersäure übergeht; drei Viertel der Salpetersäure des salpetersauren Salzes gehen unverändert über, indem sich eine krystallisirte Verbindung von salpetersaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, $3\dot{\mathrm{Cu}}\bar{\mathrm{H}} + \dot{\mathrm{Cu}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{N}}}$, bildet. Man glüht nachher den Rückstand eine halbe Stunde und länger in einem hessischen Tiegel, ohne jedoch das Oxyd, welches zurückbleibt, zu schmelzen. Wenn die Verbindung beim Verbrennen keinen Rückstand zurückläfst, so kann man das gebrauchte Kupferoxyd wieder mit etwas Salpetersäure übergiefsen; das gebildete Metall oxydirt sich alsdann, und durch Ausglühen erhält man das Kupferoxyd wiederum rein, so dafs man dasselbe Kupferoxyd zu vielen Verbrennungsversuchen verwenden kann.

Ich werde zuerst anführen, wie man eine flüssige oder feste, flüchtige Verbindung, dann, wie man Verbindungen, welche sich beim Erhitzen zersetzen, untersucht, und zuletzt die Bestimmung des Stickstoffs angeben.

Das Erhitzen vermittelst der Spirituslampe;

148. Zum Erhitzen des Verbrennungsrohrs wendet man am besten eine Spirituslampe an; sie besteht aus einem 2½ Fufs langen vierkantigen Kasten, welcher 2¼ Zoll hoch ist, und inwendig so breit, dafs die Dochthülsen, welche ¼ Zoll dick sind, bequem hineingehen und zur Hälfte hinausragen; 24 Hülsen reichen hin; in jede steckt man einen doppelten, gewöhnlichen, breiten Docht, wie man ihn zu den Oellampen gebraucht; sie ruhen auf einem zusammengebogenen Eisenblech, welches auf dem Boden der Lampe angelöthet

ist. Durch das Rohr *g* wird die Lampe mit Brennspiritus gespeist. Damit der Stand des Spiritus stets derselbe



bleibe, stellt man eine mit Spiritus gefüllte Flasche *h* umgekehrt in das Gestell *a*. Die Flasche ist unten mit einem Kork verschlossen, worin ein Glasrohr, das unten offen ist, steckt. In dem Glasrohr ist etwas über seiner Oeffnung zur Seite ein Loch *b*. Wenn der Spiritus im Trichter so weit sinkt, dafs dieses Loch frei wird, so steigt atmosphärische Luft durch das Loch in die Flasche, und es fliefst so viel Spiritus heraus, bis das Loch dadurch wieder verschlossen wird. Aus dem Rohre *x*, welches mit einem Kork verschlossen wird, kann man am Schlufs einer Operation den zurückgebliebenen Spiritus abfliefsen lassen. Oben auf den beiden Gestellen *cc* liegt eine Stahlstange, welche die Schornsteine *ii* trägt, und die man hoch und niedrig stellen kann.

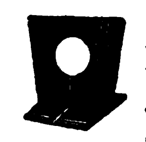
vermittelst Holzkohlen.

149. An Orten, wo der Weingeist theuer ist, kann man einen Ofen *A* aus Eisenblech anwenden; er ist 21 Zoll lang und 3 Zoll hoch; oben ist er $4\frac{1}{2}$ Zoll und unten 3 Zoll breit; hinten ist er offen, und in der vorderen Wand ist ein rundes Loch. Der Boden hat enge Einschnitte für den Luftzutritt. Er wird auf Backsteine





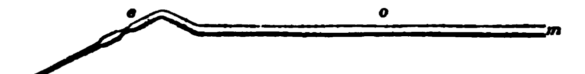
gestellt, und je nachdem man den Zug vermehren will, kann man eiserne Drähte von verschiedener Dicke zwischen den Ofen und die Backsteine stecken. Nahe an den beiden Enden des Ofens sind auf zwei kurzen eisernen Stangen zwei Klammern *bb* befestigt; auf diesen ruht ein dicker Flintenlauf, welcher der Länge nach so aufgefeilt ist, dafs man ein Glasrohr hineinlegen kann. Den Flintenlauf *c* umgiebt man noch mit einem Eisenbleche *d*, dessen Ränder über die des Flintenlaufes etwas herüberragen. Durch den starken Flintenlauf vertheilt sich die Hitze gleichmäfsig, und auf die überstehenden Ränder kann man allenthalben Kohlen legen, ohne dafs man sich der Gefahr aussetzt, das Glasrohr zu schmelzen; auch kann man den starken Flintenlauf weglassen, und das Glasrohr blofs mit dem Eisenblech umgeben. Um die zu schnelle Verbreitung der Wärme zu verhüten, wendet man einen Schirm an, welchen man, je



nachdem man die Verbrennung fortschreiten lassen will, mehr nach hinten rückt; geht sie aber zu rasch vor sich, so kann durch nasse Tücher der Flintenlauf, und durch Blasen mit dem Munde das Ende des Verbrennungsrohres erkaltet werden.

Das Verbrennungsrohr.

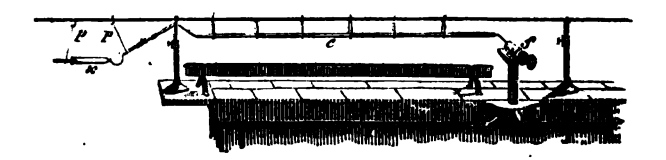
150. Man nimmt zur Verbrennung ein starkes Rohr *o* von weifsem Glase, welches eine Länge von 24 Zoll bis zur ersten Biegung, und einen innern Durchmesser von $\frac{1}{2}$ Zoll hat. Das eine Ende des Rohres ist ausgezogen und endigt sich zuletzt in eine feine Spitze; es ist zwei Mal gebogen, so dafs dieses Ende einen Schwanenhals bildet. Ehe man das Kupferoxyd hineinschüttet, schiebt



man mehrere Stückchen vom feinsten Kupferblech in das Rohr hinein, so dafs das Kupferoxyd, welches man durch

die Oeffnung *m* in das Rohr hineinschüttet, nicht in den gebogenen Hals des Rohres hineinkommen kann. Um die Spitze leicht absprengen zu können, kann man den Hals bei *e* etwas ausziehen. Zum Ausziehen und Biegen des Rohrs kann man eine Spirituslampe mit starkem Docht und einen kleinen Blasebalg anwenden; um die Hitze zu verstärken, stellt man eine grofse Kohle vor die Flamme und hält das Rohr zwischen dieser und der glühenden Kohle. Das Glasrohr legt man in ein sehr dünnes, um das Rohr gebogenes Eisenblech. Die Spitze verbindet man mit einem, mit Chlorcalcium gefüllten, Rohr *x*; in das andere Ende *m* steckt man einen Kork mit einem Glasrohre, bringt dieses mit einer Handpumpe *f* in Ver-

Austrocknen des Kupferoxyds.



bindung, und pumpt, während man das Rohr durch die Spirituslampe erhitzt, so lange trockne Luft durch das Kupferoxyd, bis sich in dem Zwischenrohre kein Beschlag mehr bildet. Man verschliefst die Oeffnung *m* darauf mit einem trocknen Kork und läfst das Rohr erkalten.

Abwägen einer flüssigen Verbindung.

151. Um eine gewogene Menge einer flüssigen, flüchtigen Substanz zu verbrennen, nimmt man ein Thermometerrohr von dickem Glase, und zieht davon das eine

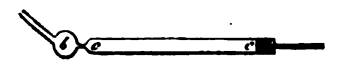
Ende in eine feine Spitze aus; das andere Ende zieht man gleichfalls aus, aber so, dafs noch ein Stückchen vom Rohre daran bleibt, womit man es an die Luftpumpe befestigt. Die Mitte des Rohres bläst man zu einer Kugel aus, so dafs die Wände derselben sehr dünn sind. Zuerst zieht man durch die Kugel, indem man sie erwärmt, mit der Luftpumpe Luft hindurch, um jede Spur von Feuchtigkeit, welche beim Ausblasen hineingekommen sein

kann, hinweg zu schaffen; dann bestimmt man das Gewicht des Glasrohres, befestigt es darauf wieder an die Luftpumpe, und taucht die feine Spitze in die Flüssigkeit, welche man untersuchen will. Von dieser zieht man sorgfältig, vermittelst der Pumpe, so viel in die Höhe, dafs die Kugel und die Hälfte des oberen engen Rohres damit gefüllt ist; mit einem Löthrohre schmilzt man es dann ab, stellt diese Spitze mit der Kugel in kaltes Wasser, und schmilzt nahe an der Oberfläche des Wassers die andere Spitze gleichfalls ab. Auf diese Weise kann man die Kugel mit so viel Flüssigkeit füllen, dafs sie, da die Ausdehnung derselben gröfser ist, als die des Glases, dadurch schon bei einer Temperatur von 30° bis 40°, und zwar in der Mitte, wo das Glas am schwächsten ist, zersprengt wird. Das Gewicht der Kugel mit der Flüssigkeit und den beiden abgeschmolzenen Enden wird nun bestimmt; was diese mehr wiegen, als das vorher abgewogene Glasrohr, ist das Gewicht der, in der Kugel enthaltenen Flüssigkeit. Wenn das Rohr mit Kupferoxyd erkaltet ist, so schiebt man die Kugel in das Kupferoxyd so tief hinein, dafs sie etwas weiter als 4 Zoll vom Ende entfernt ist, und schmilzt das Rohr vor der Glasbläserlampe zu, und zwar ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll vom Ende entfernt, um das Hineinschlagen der Flamme der Lampe vollständig zu verhüten, wodurch Wasser in das Rohr hineinkommt. Beim Zuschmelzen zieht man das Ende in eine kurze Spitze aus. Durch gelindes Klopfen an die untere Fläche des Rohrs, welches man horizontal hält, bewirkt man, dafs oberhalb des Kupferoxyds ein kleiner Kanal für die entweichenden Gasarten sich bildet.

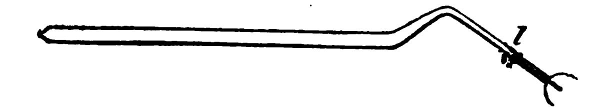
Einbringen der, mit der Flüssigkeit gefüllten, Kugel in das Rohr.

Bestimmung des, bei der Verbrennung gebildeten, Wassers.

152. Um das gebildete Wasser zu bestimmen, verbindet man mit dem Rohr ein gewogenes Rohr mit Chlorcalcium. An das eine Ende dieses Rohres ist eine Kugel *b* (oder sind zwei Kugeln) angeblasen, und an diese ist ein Rohr *a* angelöthet, welches denselben äufsern Umkreis wie das Ende *l* des



Verbrennungsrohres hat; man giebt ihm eine solche Länge, was man leicht durch Abbrechen kleiner Stücke erreicht, dafs die dünne ausgezogene Spitze des Rohres *l* bis in



die Mitte der Kugel hineingeht. Auf diese Weise kann man mit einem doppelten Kautschuckrohre (s. 3a.) leicht eine vollkommen luftdichte Verbindung bewerkstelligen, und an das Kautschuckrohr kann keine Spur von Feuchtigkeit kommen. Die Kugel *b* ist leer; in das Rohr *ce* vor der Kugel bringt man ein Wenig Baumwolle hinein, um zu verhüten, dafs nicht kleine Stückchen Chlorcalcium in die Kugel fallen. Das übergegangene Wasser kann man, was nothwendig ist, nachher untersuchen, ob es gefärbt ist, ob ein Oeltropfen darauf schwimmt, ob es geruch- und geschmacklos ist. Ist das Wasser nicht rein, oder riecht auch nur die Luft im Chlorcalciumrohr empyreumatisch, so war die Verbrennung unvollkommen, und der Versuch ist zu verwerfen. Das andere Ende des Chlorcalciumrohres verschliefst man mit einem Kork, worin ein Glasrohr steckt; über den Kork läfst man Siegellack fliefsen, damit auch dieses Ende vollkommen luftdicht schliefst, und der Kork nicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen oder daran abgeben kann.

der Kohlensäure.

153. An das Chlorcalciumrohr befestigt man mit einem Kautschuckrohre das Gefäfs *y* mit einer Kaliauflösung. Die Kugeln sind unter einander, und die untere mit dem Glasrohre durch Capillarröhren, welche dick im Glase sind, damit der Apparat nicht leicht zerbricht, verbunden; der Inhalt der Kugeln ist eben so grofs, wie der des Rohres. Die Kaliauflösung, welche man anwendet, um die Kohlensäure damit zu verbinden, bereitet man sich, indem man 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 1 Theil Wasser auflöst; sie hat alsdann ein spec. Gewicht

von ungefähr 1,836. Man bringt so viel davon in das Gefäfs hinein, als in die drei untersten Kugeln hineingeht, indem man die eine Spitze in die Kaliauflösung taucht, und durch die andere sie durch Saugen in das Gefäfs hineinzieht; man trocknet die Spitzen darauf in- und auswendig gut mit Papier ab. Um vollkommen sicher zu sein, dafs die Luft, welche aus dem Apparat entweicht, keine Kohlensäure und kein Wassergas fortführt,

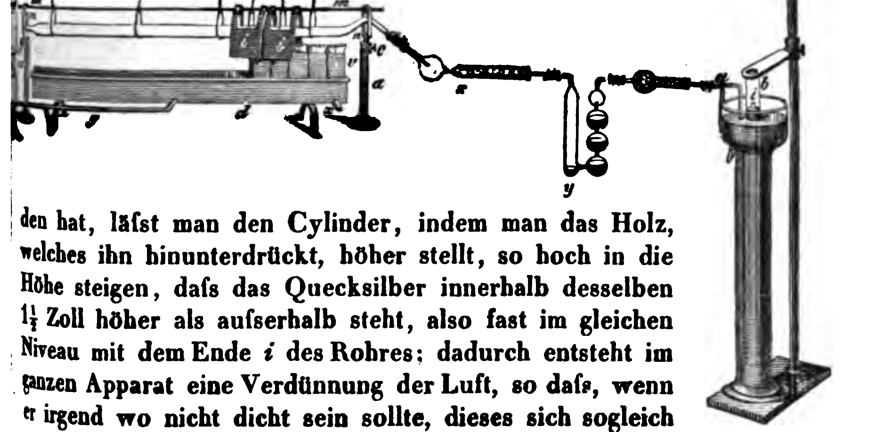


verbindet man mit dem Gefäfs *y* noch ein Rohr, welches man mit kleinen Stücken Kalihydrat gefüllt hat.

An dieses Rohr befestigt man mit einem Kautschuckrohre ein gebogenes Rohr *a*, welches in den Cylinder *b* hineingeht, der nach einem bestimmten Maafse getheilt ist und in Quecksilber steht.

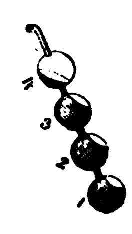
Verdünnter Raum im Verbrennungsrohre.

154. Ehe man das Rohr *a* mit dem Kaliapparate verbindet, drückt man den Cylinder so tief ins Quecksilber hinunter, dafs das eine Ende *i* des Rohres, welches $1\frac{1}{2}$ Zoll aus dem Quecksilber herausragt, den Cylinder oben berührt. Nachdem man den Kaliapparat, vermittelst eines Kautschuckrohres, mit dem Rohre *a* verbun-



den hat, läfst man den Cylinder, indem man das Holz, welches ihn hinunterdrückt, höher stellt, so hoch in die Höhe steigen, dafs das Quecksilber innerhalb desselben $1\frac{1}{2}$ Zoll höher als aufserhalb steht, also fast im gleichen Niveau mit dem Ende *i* des Rohres; dadurch entsteht im ganzen Apparat eine Verdünnung der Luft, so dafs, wenn er irgend wo nicht dicht sein sollte, dieses sich sogleich

durch das Sinken des Quecksilbers im Cylinder *b* zeigt. Steigen bei diesem Fallen fortdauernd Luftblasen durch die Kaliauflösung, so ist zwischen dem Kaliapparat und dem Chlorcalciumrohr, oder zwischen diesem und dem Verbrennungsrohre, die Verbindung nicht luftdicht; steigen keine Blasen durch den Kaliapparat, so ist der Fehler zwischen dem Rohre *a* und dem Kaliapparate. Den Kaliapparat stellt man ein Wenig geneigt, indem man den unteren Theil nach vorne hebt, damit die Blasen in jeder Kugel etwas verweilen.



Die Verbrennung.

155. Unter die vordere Hälfte des Verbrennungsrohres stellt man, unter vorsichtigem Anwärmen, die angezündeten Dochte, einen nach dem anderen, und wenn das Kupferoxyd vollkommen roth glüht, nähert man dem Orte, wo die Kugel liegt, von Zeit zu Zeit eine brennende Spirituslampe, so dafs dort das Glas ganz allmählig etwas erwärmt wird; die Kugel zerspringt alsdann in der Mitte, und die Flüssigkeit wird vom Kupferoxyd eingesogen. Dies Zerspringen gelingt sehr leicht und ohne dafs im Mindesten eine störende, rasche Ausdehnung der Luft im Apparate zu befürchten ist *). Die Flüssigkeit wird, so wie die Hitze, durch neue eingesetzte Dochte, sich allmählig nach hinten verbreitet, nach und nach gasförmig; ein Theil geht durch das glühende Kupferoxyd, der gröfste Theil verdichtet sich jedoch hinten in dem kälteren Theile des Rohres. Das Kupferoxyd, welches so dicht im Rohre liegt, dafs es nur den Gasarten den Durchgang noch verstattet, giebt seinen Sauerstoff ab, und Wassergas und Kohlensäure werden ge-

*) Sollte der Fall eintreten, dafs nicht die Mitte, sondern die Spitze des Rohres aufgesprengt wurde, so treibt man die Flüssigkeit, indem man an der, dieser Spitze entgegengesetzten Seite, das Rohr erhitzt, aus derselben heraus.

bildet. Das Wassergas verdichtet sich bei *l*, und fliefst von dort in die Kugel hinunter, worin es sich ansammelt. Damit das Kautschuckrohr bei *l* nicht durch die Hitze verändert wird, stellt man einen kleinen Schirm vor die Lampen; sollte sich etwas Feuchtigkeit im Rohre vor dem Schirm ansetzen, so kann man sie leicht durch vorsichtiges Erwärmen mit einer Spirituslampe weiter treiben.

Es giebt nur sehr wenige flüchtige Körper, welche man nicht auf die angeführte Weise in das Verbrennungsrohr hineinbringen kann. Einige feste Körper wägt man in einem kleinen Glasrohre, welches man offen läfst, ab und schiebt alsdann das Glasrohr in das Kupferoxyd hinein, ohne es zu zu schmelzen; andere, z. B. Stearinsäure oder Wachs kann man in Stängelchen hineinschieben. Nachdem das Rohr zugeschmolzen ist, schmilzt man diese Substanzen, verbreitet sie im Rohre, indem man es nach vorn neigt, und dann überschüttet man sie mit Kupferoxyd, indem man das Rohr nach hinten neigt.

156. Die Kohlensäure steigt, zuerst mit Luft gemengt, durch die Kaliauflösung; nachher ist die Kohlensäure so rein, dafs sich erst nach langer Zeit eine Blase in der letzten Kugel bildet, welche nicht absorbirt wird. In dem Verhältnisse, wie Luft in den Cylinder *b* hineintritt und das Quecksilber fällt, hebt man diesen, so dafs auf die inneren Wände des Apparates kein Druck durch die entwickelten Gasarten ausgeübt werden kann. Durch diese Vorrichtung gewinnt man den Vortheil, dafs man das Glasrohr stärker als sonst erhitzen kann, weil man ein Ausblasen des Glases nicht zu fürchten hat und das runde Glasrohr dem schwachen Druck der äufseren Luft wie ein Gewölbe widersteht. Hat die Operation eine Zeit lang gedauert, so verändert sich natürlich der Stand des Quecksilbers nur noch höchst unbedeutend. Sollte während der Operation ein Theil des Apparates nicht mehr dicht sein, so bemerkt man dieses sogleich, und kann oft, da nichts verloren geht, weil in diesem Falle nur äufsere Luft einströmt, den Apparat noch wieder

dicht machen und die Operation fortsetzen. Findet eine sehr rasche Absorption im Rohre *y* Statt, und geht der Verbrennungsprocefs zu langsam von Statten, so tritt die Kaliauflösung ganz in das Rohr *y* zurück, und dann treten einige Blasen durch die Kaliauflösung zurück; verunglücken kann die Operation dadurch nicht.

Regulirung der Verbrennung.

157. Nach der Geschwindigkeit, womit die Blasen von kohlensaurem Gase sich entwickeln, leitet man die Operation, indem man den zuletzt eingesetzten Docht ganz allmählig so lange weiter rückt, bis zwischen ihm und dem vorletzten ein Raum, der etwas gröfser als die Breite eines Dochtes ist, vorhanden ist, dann schiebt man ihn an diesen heran und setzt einen neuen ein; durch ein unbedeutendes Vor- oder Zurückrücken der Dochte kann man die Operation beschleunigen oder verlangsamen. Sollten die Gasblasen zu rasch auf einander folgen, so kann man durch gelindes Blasen das Glasrohr sogleich und ohne Gefahr gehörig erkalten.

Wie man das Wasser und die Kohlensäure vollständig gewinnt.

158. Glüht das Rohr seiner ganzen Länge nach und hört die Gasentwickelung ganz auf, so nimmt man die Dochte an dem hinteren Theile des Rohrs weg, so dafs das Ende des Verbrennungsrohres ganz frei liegt, bricht die äufserste Spitze ab, sobald die Flüssigkeit in dem Rohre *y* des Kaliapparates anfängt in die Höhe zu steigen, und schiebt sogleich über das Ende des Rohrs ein Kautschuckrohr, welches schon an einem Rohre mit Kalistücken befestigt ist, so dafs die Luft, welche in den Apparat tritt, weder Kohlensäure noch Wassergas enthalten kann. Der ganze Apparat nämlich ist, wenn die Substanz verbrannt ist, mit Kohlensäure und Wassergas gefüllt; diese treten, indem man atmosphärische Luft einströmen läfst, in die vorderen Apparate. Das regelmäfsige Einströmen bewirkt man, indem man den Cylinder *b* ganz langsam, im Verhältnifs wie die Blasen durch den Kaliapparat hindurchstreichen, aus dem Quecksilber heraussteigen läfst, und zwar setzt man dieses so lange fort, bis ungefähr doppelt so viel

Luft in den Cylinder hineingetreten ist, als in den Apparat hineingeht.

159. Man bricht nun zuerst die Verbindung zwischen dem Cylinder und dem Kaliapparat ab, indem man das eine Ende *i* des Rohrs *a* bis unter die Oberfläche des Quecksilbers hinunterdrückt. Nachdem man die Temperatur, den Barometerstand und den Raum, welchen die Luft im Cylinder einnimmt, bestimmt hat, bringt man ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat hinein, womit man sie eine Zeit lang stehen läfst, und sieht nachher nach, ob das Kali etwas von der Gasart absorbirt hat, indem man dabei auf die Veränderung der Temperatur und des Barometerdrucks Rücksicht nehmen mufs. Man überzeugt sich auf diese Weise, ob alle Kohlensäure von der Kaliauflösung und dem Kali absorbirt worden ist; da noch nie der Fall vorgekommen ist, dafs dieses nicht vollständig erfolgt war, so kann man diese Prüfung unterlassen.

Beweis, dafs die Kohlensäure vollständig absorbirt ist.

160. Was der Kaliapparat an Gewicht zugenommen hat, ist Kohlensäure, die 27,275 p. C. oder $\frac{3}{11}$ Kohlenstoff (p. 122.) enthält.

Abwägung der Kohlensäure,

161. Um das Wasser genau zu bestimmen, sprengt man das Rohr *l* gleich oberhalb des Kautschuckrohres mit einer Sprengkohle ab, und zieht alsdann das Kautschuckrohr herunter, ohne dafs die Spitze aus der Kugel herauskommt. Man wägt hierauf den Apparat mit der Spitze, trocknet sie darauf, wägt sie wieder und zieht ihr Gewicht von dem erhaltenen ab; was das Chlorcalciumrohr nun mehr wiegt als vorher, ist Wasser, welches 11,11 p. C. oder $\frac{1}{9}$ Wasserstoff (p. 33.) enthält.

des Wassers.

Was Wasserstoff und Kohlenstoff zusammen weniger wiegen, als die angewandte Substanz, ist Sauerstoff.

162. Als Beispiel will ich die Untersuchung des Benzins anführen, welche, wie gleich angeführt werden wird, durch das spec. Gewicht des Benzingases, durch die Zusammensetzung der Benzoësäure, woraus das

Die Analyse des Benzins als Beispiel einer Verbrennung.

Benzin gebildet wird, und durch die Untersuchung der Verbindungen, welche es eingeht, bestätigt wird und von besonderer Wichtigkeit ist, weil man dadurch, so wie durch die Untersuchung des Naphthalins, das Verbindungsverhältniſs der Kohle am genauesten bestimmen kann und bestimmt hat.

Die leere Glaskugel wog		= 2,108 Gr.
Die Glaskugel mit Benzin gefüllt		= 2,5325 -
Das Benzin wog also		= 0,4245 Gr.
Der Kaliapparat wog	= 42,366 Gr.	
Der Kaliapparat mit der absorbirten Kohlensäure	= 43,7995 -	
Die Gewichtszunahme betrug also		= 1,4335 Gr.
Der Apparat mit den Kalistücken	= 34,2955 Gr.	
Derselbe nach der Verbrennung	= 34,297 -	
Die Gewichtszunahme betrug		= 0,0015 Gr.
Die gebildete Kohlensäure wog demnach		= 1,435 Gr.

100 : 27,27 :: 1,435 : 0,3914 (Kohle).

Das Chlorcalciumrohr mit der Spitze und dem Wasser wog	= 20,466 Gr.
Die Spitze	= 1,1025 -
Das Chlorcalciumrohr m. d. Wasser also	= 19,3635 Gr.
Das Chlorcalciumrohr wog vor d. Versuch	= 19,06725 -
Das Wasser betrug folglich	= 0,29625 Gr.

100 : 11,11 :: 0,29625 : 0,0329 (Wasserstoff).

Kohle und Wasserstoff betragen zusammen so viel als die angewandte Substanz 0,3914 + 0,0329 = 0,4243, sie enthielt also keinen Sauerstoff. Da man aber durch wiederholte Destillation über Kalium sich leicht überzeugen kann, daſs sie sauerstofffrei ist, so kann man aus dieser Untersuchung auch die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmen; in 0,4245 Th. Benzin wurden 0,0329 Th. Wasserstoff gefunden; es waren darin also 0,3916 Th. Kohle enthalten und diese gaben 1,435 Th. Kohlensäure,

worin also 1,0434 Sauerstoff (1,435—0,3916) enthalten sind. 100 Th. Sauerstoff sind in der Kohlensäure demnach mit 37,53 Th. Kohle verbunden, welches, da in der Kohlensäure zwei Atome Sauerstoff und ein Atom Kohlenstoff enthalten sind, für das Verbindungsverhältnifs der Kohle 75,06 giebt, das, da die zweite Decimalstelle jedoch nicht genau mehr bestimmt werden kann, als 75 anzunehmen ist.

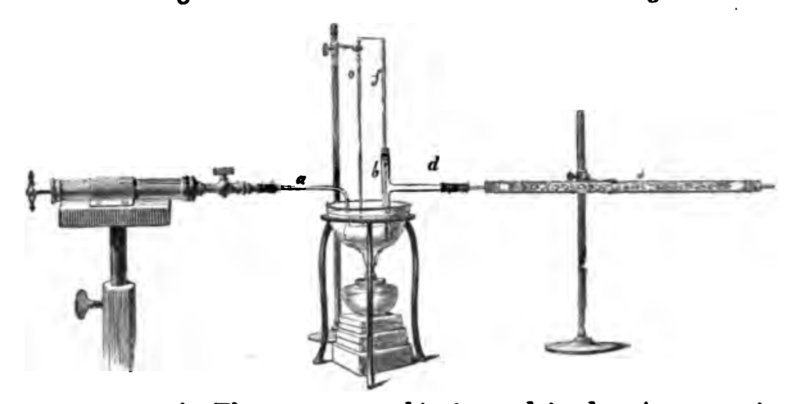
Untersuchung einer nicht flüchtigen Verbindung.

163. Die Untersuchung einer Substanz, welche nicht flüchtig ist, unterscheidet sich von der, einer flüchtigen nur dadurch, dafs man sie sich erst trocken verschaffen und dann mit dem Kupferoxyd innig mengen mufs. Ist sie eine Säure, so verbindet man sie mit Bleioxyd oder Silberoxyd, und bestimmt durch einen besonderen Versuch den Gehalt der Verbindung an Basis.

Bestimmung des Wassergehalts der Verbindung.

164. Um den Wassergehalt der Substanz oder den, ihrer Verbindung zu bestimmen, wägt man einen Apparat *abc*. In das Rohr *c* schüttet man die Substanz und wägt das Ganze, wodurch man das Gewicht der angewandten Substanz erhält. Den Theil *c* stellt man in eine Schale, welche man, wenn man die Substanz bis 100° erwärmen will, mit Wasser, wenn man sie bis 108° erwärmen will, mit einer gesättigten Auflösung von Kochsalz, und wenn man sie von 108° bis 400° erwärmen will, mit einer Auflösung von Chlorzink füllt. Die Auflösung von Chlorzink hat für diese Art von Versuchen die wichtige Eigenschaft, dafs sie sich bis zur Verflüchtigung des Chlorzinks erhitzen läfst, ohne bei der steigenden Temperatur fest zu werden. Man kann auf diese Weise sich eine Auflösung machen, die bei jeder beliebigen Temperatur von 100° bis 400° kocht, und deren Temperatur sehr langsam steigt, weil zum Steigen der Temperatur eine bestimmte Was-

sermenge entfernt werden mufs. In die Flüssigkeit stellt



man ein Thermometer *o* hinein und in den Apparat ein Thermometer *f*. Das Rohr *d* verbindet man mit einem Chlorcalciumrohr und das Rohr *a* mit einer Handpumpe, welche man in horizontaler Lage auf ein Stativ, das man hoch und niedrig stellen kann, befestigt. Indem man zuerst langsam, fortdauernd trockne Luft durch das Rohr zieht, bis in dem Rohre *a* sich kein Anflug von Wasser mehr bildet, und nachher nur von Zeit zu Zeit, damit die Substanz durch den Luftstrom nicht zu stark erkaltet wird, erhält man in kurzer Zeit die Substanz völlig trocken. Das innere Thermometer zeigt die Temperatur an, wobei die Substanz getrocknet ist; sie ist stets um mehrere Grade niedriger als die der Flüssigkeit, und das Thermometer, welches in dieser befindlich ist, dient nur zur Regulirung der Heizung. Man nimmt hierauf die Lampe und die Schale weg, spült das Rohr ab, trocknet es, und knüpft es dann erst los. Nun bestimmt man das Gewicht des Rohrs, und findet so das fortgegangene Wasser.

Abwägen der Verbindung.

165. In das mit Kupferoxyd gefüllte Glasrohr schüttet man, nachdem man es, wie ich kurz vorher angeführt habe, erhitzt und hat erkalten lassen, aus dem Apparat *c* 0,300 bis 0,600 Gramm hinein und wägt diesen gleich nachher wieder. Wenn man dieses Gewicht von dem abzieht, welches man nach dem Austrocknen erhielt,

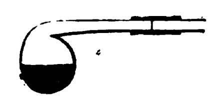
Mengung der Verbindung

so erhält man genau das Gewicht der hineingeschütteten Menge. Die Mengung mit dem Kupferoxyd macht man im Glasrohre selbst. Man nimmt einen Kupferdraht, welchen man an dem einen Ende wie einen Korkzieher biegt, schraubt diesen Draht bis zur Hälfte des eingefüllten Kupferoxyds in das Rohr hinein, und zieht ihn langsam, unter fortdauernden kleinen Stöfsen, aus dem Kupferoxyd heraus; dieses wiederholt man viele Male, und bewirkt dadurch sehr bald eine innige Mengung. Man schmilzt, nachdem man den Draht herausgezogen hat, das Rohr hinten zu, und verfährt dann gerade so, wie ich vorher erwähnt habe, nur mit dem Unterschiede, dafs, nachdem man den vorderen Theil des Rohrs in's Glühen gebracht hat, die Spirituslampen nur ganz allmählig vorgerückt werden.

mit dem Kupferoxyd.

166. Wird die Substanz, wie es z. B. bei dem vegetabilischen Faserstoff, beim Holz, bei der Leinwand, der Fall ist, nur sehr schwierig durch Kupferoxyd verbrannt, weil man sie nicht innig damit mengen kann, so verbindet man das Verbrennungsrohr durch ein Kautschuckrohr mit dem Hals einer Retorte, welcher denselben Durchmesser wie das Rohr hat; in diese Retorte hat man vorher ungefähr 2 Unzen geschmolzenes chlorsaures Kali und ½ Unze Kupferoxyd hineingeschüttet und so lange erhitzt, bis unter Entwickelung von Sauerstoffgas jede Spur von Feuchtigkeit ausgetrieben worden ist. Während des Verbrennungsprocesses entwickelt man fortdauernd, vermittelst einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, sehr langsam Sauerstoffgas und zwar stets viel weniger als zur Verbrennung nothwendig ist, wodurch Wasser und andere Destillationsproducte in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs geführt werden. Ist der Verbrennungsprocefs vollendet, so vermehrt man die Sauerstoffgasentwickelung; das reducirte Kupfer wird alsdann wieder oxydirt und jede Spur von Kohle verbrennt, welches dadurch besonders noch befördert wird, dafs durch das Oxydiren des

Anwendung von chlorsaurem Kali.



Kupfers im Innern des Rohres eine sehr hohe Temperatur entsteht. Man entwickelt so viel Sauerstoffgas, bis alle Kohlensäure und alles Wasser aus dem Rohre herausgetreten ist, welches der Fall ist, wenn ungefähr 10 C. Z. in den Cylinder *b* übergegangen sind. Die letzten Mengen Sauerstoffgas läfst man sehr langsam übergehen, damit sie jede Spur von Kohlensäure und Wassergas aus dem Kupferoxyd verdrängen können. Ist die Operation vollendet, so verschliefst man die Retorte, indem man in das Kautschuckrohr derselben einen Glasstab steckt und zubindet; es kommt alsdann entweder gar keine oder so wenig Feuchtigkeit in die Retorte hinein, dafs man bei einer zweiten Operation nur wenig Sauerstoffgas zu entwickeln nöthig hat, um sicher zu sein, dafs sie vollständig entfernt ist; das chlorsaure Kali kann für mehrere Operationen dienen. Durch den Zusatz von Kupferoxyd kann man die Entwickelung des Sauerstoffgases langsam und regelmäfsig leiten, und dieses ist frei von Kohlensäure, Stickstoffgas und Wassergas, so dafs diese Art der Anwendung desselben dem Ausströmen aus einem Gasbehälter vorzuziehen ist.

In vielen Fällen ist die Anwendung des chlorsauren Kali's jedoch nicht nothwendig; vergleichende Versuche, die mit und ohne chlorsaures Kali angestellt wurden, z. B. bei der Analyse des benzinschwefelsauren Kupferoxyds, haben genau dasselbe Resultat gegeben. Reductionen finden nämlich nicht allein an den Berührungsflächen, sondern auch noch auf kleine Abstände Statt. Die Art, wie eine Substanz, ehe sie verbrennt, sich zersetzt, ist gleichfalls dabei von Einflufs, in so fern sie, wenn sie z. B. schmilzt, sich in das Kupferoxyd hineinzieht u. s. w.; so mufs man selbst flüchtige Körper, z. B. mehrere Fettarten, die nahe bei dem Punkte, bei welchem sie sich verflüchtigen, vom Kupferoxyd zersetzt werden, stets mit Hülfe von Sauerstoff verbrennen, weil häufig ein Tropfen, welcher sich oben im leeren Theile des Rohres ansetzt, auf das Kupferoxyd herunterfliefst, und sich so zersetzt,

dafs ein Antheil Kohle beim Kupfer zurückbleibt. Poröse Substanzen oder solche, welche rasch aus der Luft, nachdem sie getrocknet worden sind, wieder Wasser anziehen, z. B. Pflanzentheile, Bastfasern, Marksubstanz u. s. w., bringt man in ein Glasrohr, welches man an beiden Enden auszieht, trocknet sie vollständig darin aus, und schmilzt beide Enden zu. Das Gewicht der Substanz bestimmt man, indem man das Glasrohr vor dem Einfüllen und nach dem Zuschmelzen wägt. Das Glasrohr schiebt man in das Verbrennungsrohr, zertrümmert es darin, und bewirkt die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoffgas. Auch andere feste Substanzen, z. B. Verbindungen von vegetabilischen Säuren mit Bleioxyd, kann man auf diese Weise in das Verbrennungsrohr hineinbringen; man hat aber bei solchen Substanzen nicht nöthig, die Enden des Rohres zuzuschmelzen und das Rohr zu zertrümmern.

167. Enthält die Substanz Stickstoff, so bestimmt man durch einen besonderen Versuch den Gehalt der Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff nach der angeführten Weise, und durch einen anderen den Stickstoffgehalt. Dafs eine Verbindung Stickstoff enthält, ermittelt man entweder durch Schmelzen mit Kalihydrat, wodurch Ammoniak sich entwickelt (§. 170 a.), oder bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts; werden nämlich in der Mitte der Operation die sich entwickelnden Blasen nicht vollständig von der Kaliauflösung im Apparate *y* absorbirt, und nimmt im Cylinder *b* das Gas fortdauernd zu, so ist in der Substanz Stickstoff enthalten.

Bestimmung des Stickstoffgehalts einer Verbindung.

Aeltere, unsichere Methode.

168. Nach einer älteren Methode bestimmt man, in welchem Verhältnifs Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindung enthalten sind, indem man mit dem Chlorcalciumrohre ein gebogenes Rohr verbindet, welches etwas mehr als 28 Zoll gerade heruntergeht, und unter eine, nach einem bestimmten Maafse getheilte Glocke führt. Oben an das Rohr ist ein anderes Glasrohr angelöthet, welches man mit der Handpumpe verbin-

det, um den Apparat luftleer zu pumpen; ist dieses geschehen, so schmilzt man, um ungehinderter arbeiten zu können, das Glasrohr ab. Unter der Glocke erhält man nun das durch Verbrennung der Substanz entwickelte Kohlensäure- und Stickstoffgas. Durch ein Stückchen angefeuchtetes Kalihydrat, welches die Kohlensäure absorbirt, findet man das Verhältnifs der Kohlensäure und des Stickstoffs dem Maafse nach, woraus man das Verhältnifs des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und den Stickstoffgehalt der Substanz berechnet.

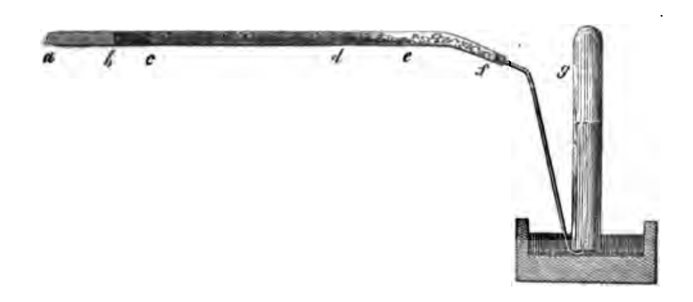
169. Bei allen Substanzen, welche sich, ehe sie auf das Kupferoxyd wirken, zersetzen, was in der Regel der Fall ist, verdichtet sich bei der allmählig fortschreitenden Erhitzung des Apparates ein grofser Theil der verflüchtigten Verbindungen im hinteren Ende des Glasrohres, und diese werden erst am Ende der Operation wieder fortgetrieben. Bei den Verbindungen, welche keinen Stickstoff enthalten, ist dieses gleichgültig; bei den Stickstoffverbindungen kann aber dadurch, dafs sich kohlensaures Ammoniak bildet, je nachdem man die Operation leitet, das Verhältnifs des Stickstoffs zur Kohlensäure verschieden ausfallen. Bei der allmähligen Erwärmung von vorn nach hinten wird in dem Apparate wahrscheinlich ein an Stickstoff reicheres Gemenge, als in der Glocke enthalten ist, zurückbleiben; würde man aber die ganze Länge des Rohres, worin die Substanz befindlich ist, ganz allmählig erwärmen, so dafs die flüchtigen Bestandtheile ausgetrieben sind ehe die zurückbleibende Kohle auf das Kupferoxyd einwirkt, dann wird umgekehrt das Gemenge, welches in dem Apparate zurückbleibt, weniger Stickstoff als das in der Glocke enthalten. Dieses ist eine der Ursachen, weswegen die Angaben über den Stickstoffgehalt, welchen man nach dieser Methode bestimmt hat, nicht so zuverlässig sind, wie die der anderen Bestandtheile.

genaue Bestimmung

170. Den Stickstoffgehalt einer Substanz erhält man sehr genau, wenn man auf den Boden des Verbrennungs-

rohres, welches 2 Fufs Länge und $\frac{1}{2}$ Zoll inneren Durchmesser hat, etwa 4 bis 5 Gramm reines saures kohlenlensaures Natron von *a* bis *b*, darauf Kupferoxyd von *b* bis *c*, dann das Gemenge der stickstoffhaltigen Substanz, welche man genau gewogen hat, mit Kupferoxyd von *c* bis *d*, und darüber wieder Kupferoxyd, gemengt mit Kupferspänen, oder mit porösem, durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff erhaltenen, Kupfer von *d* bis *e* schüttet, und das Rohr alsdann mit einem Entbindungsrohre *f* versieht. Das Kupferoxyd mengt man mit der gewogenen Substanz aufs Innigste in einem Mörser, wobei man natürlich den Zutritt der Luft und ihren Wassergehalt nicht zu fürchten hat, und nachdem man das Gemenge aus dem Mörser in das Rohr geschüttet hat, reibt man den Mörser noch mit Kupferoxyd aus, damit nichts von der Substanz zurückbleibt, und schüttet auch dieses in das Rohr. Das saure koh-

des Stickstoffs.

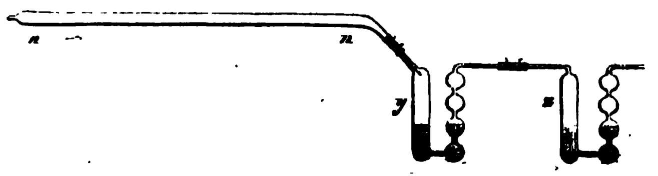


lensaure Natron wird so lange erhitzt, bis die Hälfte davon zersetzt ist; durch die Kohlensäure ist alsdann die Luft aus dem Apparate herausgetrieben. Man überzeugt sich, dafs dieses hinreichend erfolgt ist, dadurch, dafs man ein Wenig Kohlensäure in einem Rohre über Quecksilber auffängt, und etwas Kaliauflösung hineinbringt; sie mufs bis auf eine nicht bestimmbare Spur von atmosphärischer Luft absorbirt werden. Hat man die Hälfte des sauren kohlensauren Natrons zersetzt, welches man aus der entwickelten Gasquantität bestimmt, so erhitzt man

das vordere Kupferoxyd, läfst darüber noch etwas Kohlensäure streichen, und stellt über das Ende des Entbindungsrohres ein nach einem bestimmten Maafse getheiltes Glasrohr *g*, wovon ein Drittel mit einer Kaliauflösung, und das Uebrige mit Quecksilber gefüllt ist. Das Verbrennungsrohr erhitzt man allmählig bis an's Ende; das Stickstoffgas, welches im Verbrennungsrohre zurückbleibt, wird durch die Kohlensäure, welche durch Erhitzen der zweiten Hälfte des kohlensauren Salzes sich entwickelt, aus dem Apparat in das Glasrohr getrieben. Die Kohlensäure wird, so wie sie zum Kali kommt, gröfstentheils, und wenn man das Gasgemenge eine Zeit lang damit hat stehen lassen, vollständig absorbirt. Das Rohr mit dem Stickstoffgase nimmt man darauf, indem man es in eine kleine Schale stellt, aus der Wanne heraus, hält es in einen Cylinder mit Wasser, nimmt die Schale weg, wodurch die Kaliauflösung und das Quecksilber aus dem Rohre hinunterfliefsen, und stellt das Rohr so, dafs inwendig und auswendig das Wasser gleich hoch steht; alsdann bestimmt man, wie viel man an Gas dem Maafse nach erhalten hat, und findet, indem man den Barometerstand und die Temperatur beobachtet, und diese und den Feuchtigkeitszustand in Rechnung bringt, den Stickstoff dem Maafse nach, woraus man das Gewicht desselben berechnet; 100 C. C. trocknes Stickstoffgas wiegen bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 0,1257 Gr.

170 a. Statt den Stickstoff als Gas zu bestimmen kann man ihn auch an Wasserstoff gebunden, als Ammoniak erhalten und dieses bestimmen, wenn man nämlich die stickstoffhaltigen Verbindungen mit Kali- oder Natronhydrat stark erhitzt. Enthalten die organischen Verbindungen keinen Stickstoff, so wird das Wasser des Hydrats zerlegt; durch den Sauerstoff desselben bilden sich verschiedene Säuren, und als letztes Product Kohlensäure, der Wasserstoff entweicht frei und mit ihm gehen zugleich verschiedene Destillationsproducte über. Enthält die Substanz Stickstoff, so verbindet sich

dieser mit so viel von diesem Wasserstoff, als er bedarf um Ammoniak zu bilden, und man kann auf diese Weise selbst einen geringen Stickstoffgehalt entdecken. Das Ammoniak verbindet man mit Salzsäure, und den Salmiak mit Platinchlorid, womit er eine in Wasser schwerlösliche, in ätherhaltigem Alkohol unlösliche Verbindung eingeht, deren Gewicht man bestimmt und wovon 100 Theile 6,281 Theile Stickstoff enthalten, oder die man glüht, wobei Platin zurückbleibt, wovon 100 Theile 14,208 Theilen Stickstoff entsprechen. Um die Substanz mit Natronhydrat innig mischen zu können, wendet man ein Gemenge von 2 Theilen Kalkerde mit 1 Theil Natronhydrat an, welches man am besten erhält, wenn man 2 Theile gebrannten Marmor mit 4 Theilen Natronlauge von 1,33 specifischem Gewicht versetzt, die breiartige Masse in einem Schmelztiegel bis zum Glühen erhitzt, und noch warm zerreibt. Dieses Pulver schmilzt nicht bei der Rothglühhitze, sondern sintert nur zusammen; aus der Luft zieht es so langsam Feuchtigkeit an, dafs es sich warm mit den Substanzen mengen und leicht in ein Rohr schütten läfst, wobei man, wie bei dem Mengen der Substanz mit Kupferoxyd, nach der früher angeführten Methode verfährt. Zur Zersetzung wendet man ein Rohr *nn* an, ungefähr von denselben Dimensionen wie



die Röhren, welche man zur Verbrennung mit Kupferoxyd gebraucht. Zuerst schüttet man ein Gemenge von Natronkalk mit etwas Zucker hinein, dann den Natronkalk mit der Substanz, darauf den Natronkalk, mit dem man die Schale ausgerieben hat und darauf endlich grobgepulverten Natronkalk, auf welchen man ein Paar dünne Kupferblättchen schiebt, um das Herausfallen desselben

zu verhüten; hierauf zieht man das Rohr so aus, dafs die Spitze desselben in den Apparat *y* hineingesteckt, und es damit durch ein Kautschukrohr gut verbunden werden kann. Die Apparate *y* und *z* füllt man bis auf etwas mehr als ein Drittel mit reiner Salzsäure von 1,13 spec. Gewicht. Das Erhitzen geschieht wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Durch Erhitzen des Gemenges von Zucker mit Natronkalk, wobei Wasserstoffgas sich entwickelt, werden die letzten Mengen Ammoniak in die vorderen Apparate getrieben. Die Apparate *y* und *z* entleert man in eine Abdampfschale, spült sie, um etwa anhängende Destillationsproducte wegzunehmen, mit ätherhaltigem Alcohol und zuletzt mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt; dampft dann die Flüssigkeiten ab, bis der Alkohol und Aether entfernt sind und versetzt sie mit einer Platinchloridlösung, verdampft sie dann im Wasserbade bis zur Trockne und zieht den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol aus, der durch etwas Platinchlorid gefärbt erscheinen mufs. Sollte dieses nicht der Fall sein, so hat man vorher nicht genug davon zugesetzt und mufs dann noch so viel hinzufügen, bis diese Färbung Statt findet. Den Rückstand filtrirt man, wäscht ihn mit ätherhaltigem Alkohol aus, trennt ihn so viel als möglich vom Filtrum und wägt ihn entweder getrocknet oder geglüht. Das Filtrum verbrennt man, das Gewicht der Asche desselben, welches bei schwedischem Filtrirpapier $\frac{1}{2}$ p. C. beträgt, zieht man von dem des Rückstandes ab, und berechnet dann aus diesem, nach der vorhergehenden Angabe, den Stickstoffgehalt.

Untersuchung gasförmiger Verbindungen.

171. Will man diese Apparate zur Untersuchung einer gasförmigen Verbindung, z. B. des ölbildenden Gases oder Cyangases, anwenden, so schmilzt man das hintere Ende nicht zu, sondern glüht blofs das Kupferoxyd aus, und verbindet mit dem hinteren Ende eine Glocke, aus der man das Gas über das Kupferoxyd leitet.

Wie sind die Elemente

172. Durch diese Untersuchungen findet man nur, wie viel eine Substanz an Wasserstoff, Kohlenstoff, Stick-

stoff und Sauerstoff enthält, jedoch nicht, wie diese mit einander verbunden sind; so wie man, wenn auf ähnliche Weise wasserhaltiges salpetersaures Ammoniak mit Kupferoxyd untersucht wird, nur die Gewichtsmenge der Elemente finden kann, jedoch nicht, dafs der Stickstoff theils mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure, theils mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, und das, was an Wasserstoff und Sauerstoff übrig bleibt, zu Wasser vereinigt ist. Dieses findet man entweder durch Zersetzung (Analyse), indem man das Ammoniak durch eine stärkere Basis, und die Salpetersäure durch eine stärkere Säure austreibt, oder durch Verbindung (Synthese), indem man Salpetersäure zu Ammoniak hinzusetzt und diese Verbindung bildet. Bei den Verbindungen, welche jetzt abgehandelt werden, können wir, um die Weise, auf welche die Elemente darin mit einander vereinigt sind, aufzufinden, diese Mittel nur sehr selten anwenden. Sie sind theils auf eine so eigenthümliche Weise verbunden, dafs weder die Säure, noch die Basis ausgeschieden werden kann; theils zersetzen sich die Verbindungen, welche mit einander vereinigt sind, leicht durch eine erhöhte Temperatur, oder durch andere starkwirkende Verwandtschaft, so dafs, ehe die Basis von der Säure sich trennt, Basis und Säure schon vorher zersetzt werden. Nur bei einigen Substanzen ist es gelungen, die Umstände aufzufinden, durch welche man sie in die näheren Bestandtheile zerlegen kann; bei einigen kann man Verbindungen darstellen, aus denen man einen Schlufs auf eine ähnliche Art der Zusammensetzung bei anderen machen darf. Damit man sich über die Natur dieser Verbindungen ein Urtheil bilden kann, so werde ich diejenige Substanz zuerst erwähnen, welche durch die Verbindungen, die sie eingeht, und durch die Zersetzungen, welche diese erleiden, die Weise andeutet, wie wir viele ähnliche Verbindungen uns zusammengesetzt zu denken haben. Diese Substanz ist das Benzin, eine Verbindung von gleichen Maafsen Wasserstoffgas und Kohlenstoffgas, welche darin so innig verbunden sind, dafs sie nur

In diesen Verbindungen mit einander vereinigt?

schwer zersetzt wird. Sie ist, so wie ihre Verbindungen, wesentlich nur in wissenschaftlicher Hinsicht wichtig, führt aber auf die Art, wie man sich viele Substanzen, die für das gewöhnliche Leben und für die Wissenschaften von höchstem Interesse sind, wie z. B. die Zuckerarten, den Alkohol u. s. w., zusammengesetzt vorstellen kann.

Wie man die Zusammensetzung dieser Verbindungen angiebt.

172 a. Die Zusammensetzung der Verbindungen des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs kann man entweder nach dem Maafsverhältnisse angeben, oder nach dem Atomenverhältnisse durch die gewöhnlichen chemischen Zeichen, und da in 1 Maafs dieser Substanzen in Gasform gleichviel Atome enthalten sind, so wird bei diesen Körpern durch die Zeichen auch das Maafsverhältnifs angegeben. Wenn man z. B. die Zusammensetzung eines Körpers durch die Formel O H N C angiebt, so bedeutet dies, dafs er aus gleichen Atomen, aber auch aus gleichen Maafsen bestehe. Es verhalten sich O : H : N : C wie 100 : 6,25 : 87,53 : 75; H ist gleich 2H, also gleich 12,5 und N gleich 2N, also gleich 175,06. Wie man das Verbindungsverhältnifs dieser Körper gefunden hat, ist schon auseinander gesetzt worden, wie das der anderen gefunden worden ist, welche in dieser Abtheilung vorkommen, wird späterhin in einem besonderen Kapitel und bei den einzelnen Substanzen weitläufig erwähnt werden.

Das Benzin.

Das Benzin. Darstellung desselben.

173. Mengt man Benzoësäure mit einer starken Basis, wovon man mehr nimmt, als hinreichend ist, um die doppelte Menge Benzoësäure zu sättigen, z. B. 1 Theil Benzoësäure mit 3 Theilen gelöschter Kalkerde, und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht zuerst Wasser und zuletzt eine dünnflüssige, ölartige Flüssigkeit über, welche auf dem Wasser schwimmt. Wenn man das Gemenge sehr langsam erhitzt, so ist der Rück-

stand in der Retorte vollkommen farblos und läſst beim Auflösen in Säuren, wobei sich Kohlensäure entwickelt, keine Spur eines Rückstandes zurück. Die Auflösung in der Säure ist farblos, und es wird keine Gasart bei der Destillation entwickelt; die Benzoësäure zerlegt sich also in Kohlensäure und diese ölartige Flüssigkeit. Die ölartige Flüssigkeit kann man vom Wasser vollständig trennen, wenn man sie mit einer Pipette abnimmt, dann mit etwas Kali schüttelt und destillirt. Läſst man Kalium lange Zeit mit dieser Flüssigkeit in Berührung, oder destillirt man sie damit, so bleibt die Oberfläche des Kaliums metallisch-glänzend. Da diese Flüssigkeit aus der Benzoësäure gewonnen wird, so hat man ihr den Namen Benzin gegeben, welcher sich gut eignet, um die Verbindungen, welche sie eingeht, zu benennen. Man erhält diese Substanz gleichfalls, aber noch gemengt mit anderen Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, bei der Gasbereitung aus Oel, wie ich gleich nachher anführen werde, und unter den Destillationsproducten der Steinkohlen; sie ist daher in groſser Menge in dem durch wiederholte Destillation gereinigten Steinkohlenöl, welches an vielen Orten zur Beleuchtung angewendet wird, enthalten; ferner erhält man sie, wie sich von selbst versteht, wenn man Substanzen, welche Benzoësäure enthalten, oder bei deren Zersetzung sich Benzoësäure bildet, mit einem Ueberschuſs einer starken Basis destillirt.

Eigenschaften.

Das Benzin ist klar, farblos, von einem eigenthümlichen, angenehmen, ätherischen Geruch, und von 0,85 spec. Gewicht; es kocht bei 86°. In Eis gestellt, wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7° flüssig wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser aber nur sehr wenig, doch in solcher Menge, daſs das Wasser stark darnach riecht.

In Schwefelsäure von 1,85 löst es sich nicht auf, und wird nicht davon verändert; man kann es damit destilliren. Eben so verhalten sich Chlorwasserstoffsäure und mehrere andere starke Säuren. Durch lange Einwirkung

des kochenden Benzins auf die Schwefelsäure erhält man eine Verbindung beider Substanzen.

Zusammensetzung.

Das Benzin besteht nach der Untersuchung (s. §. 162.) in 100 Theilen aus

92,3 Kohlenstoff,
7,7 Wasserstoff.

Da das Gewicht von 1 Atom Kohlenstoff sich zu dem von 1 Atom Wasserstoff verhält wie 75:6,25, oder wie 100:8,33, und da 92,3:7,7 wie 100:8,34, so besteht das Benzin aus einer gleichen Anzahl von Atomen, oder aus gleichen Maafsen Kohlenstoff und Wasserstoff. Das spec. Gewicht des Benzingases hat man 2,77 gefunden.

Da nun in 2,77 Benzin 0,213 $\left(\frac{2,77\ .\ 7,7}{100}\right)$ Wasserstoff und 2,557 $\left(\frac{2,77\ .\ 92,3}{100}\right)$ Kohlenstoff enthalten sind, so ist

1 M. Benzingas (=2,6952) = {3 M. Kohlenstoffgas = 3 . 0,8293 = 2,4879; 3 - Wasserstoffgas = 3 . 0,0691 = 0,2073.

Das Benzin bildet folgende für die Theorie der Chemie wichtige Verbindungen:

Sulfobenzid.

174. Sulfobenzid. Setzt man Benzin zu wasserfreier Schwefelsäure hinzu, so erhält man, ohne dafs im Mindesten eine Zersetzung des Benzins erfolgt, sich folglich keine Spur von schweflichter Säure zeigt, eine zähe Flüssigkeit, die in wenigem Wasser sich vollkommen auflöst, aus der aber, wenn sie mit vielem Wasser versetzt wird, sich eine krystallinische Substanz aussondert, welche vom angewandten Benzin 5 bis 6 p. C. beträgt.

Die krystallinische Substanz, welche nur sehr wenig in Wasser löslich ist, kann man durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure vollständig reinigen; um sie ganz rein zu erhalten, löst man sie in Aether auf, filtrirt die Auflösung, läfst sie krystallisiren, und die Krystalle destillirt man.

Man kann diese Verbindung, welche in Aether und Alkohol löslich ist, durch Verdampfen dieser Auflösungen, in bestimmbaren Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei

100° zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit, und kocht bei einer Temperatur, welche zwischen dem Kochpunkt des Quecksilbers und dem des Schwefels liegt. Sie ist farb- und geruchlos. In Alkalien ist sie unlöslich. In Säuren löst sie sich auf, und wird durch Wasser daraus gefällt. Mit Schwefelsäure erhitzt, verbindet sie sich damit zu einer eigenthümlichen Säure, welche mit der Barytérde ein lösliches Salz bildet; von den übrigen Säuren wird sie nicht verändert. Mit Salpeter oder mit chlorsaurem Kali gemengt und erhitzt, läſst sie sich, ohne daſs sie zersetzt wird, abdestilliren. In stark erhitzten schmelzenden Salpeter oder in chlorsaures Kali, welches so stark erhitzt worden ist, daſs es sich zersetzt, geschüttet, zerlegt sie sich mit Detonation. Chlor oder Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf; erhitzt man aber die Substanz, bis sie anfängt zu kochen, so wird sie durch Chlor und auch durch Brom zerlegt, indem Chlor- oder Brombenzin sich bilden. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd, der Schwefelgehalt durch Zersetzen der Verbindung mit Chlor bestimmt. Die Verbindung von Schwefel und Chlor wurde durch Wasser zersetzt, und so lange Chlor hinzugeleitet, bis so viel Wasser zersetzt war, daſs der Sauerstoff desselben mit dem Schwefel Schwefelsäure bildete, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verband. Wie man die Schwefelsäure bestimmt, wird bei dieser Säure angeführt werden; darnach besteht das Sulfobenzid aus 12C5HS2O.

175. Nitrobenzid. Reine, ziemlich concentrirte Salpetersäure wirkt so wenig auf das Benzin ein, daſs man es damit destilliren kann, ohne daſs es verändert wird; mit rauchender Salpetersäure dagegen erwärmt, findet eine Einwirkung unter Wärmeentwickelung Statt, weswegen man auch das Benzin nur in kleiner Menge zu der erwärmten Salpetersäure hinzusetzen darf. Die entstandene Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure vollständig auf, scheidet sich aber beim Erkalten

Nitrobenzid.

zum Theil wieder daraus ab, indem sie, da sie leichter als die Salpetersäure ist, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Verdünnt man die Säure mit Wasser, so sinkt die Verbindung zu Boden, da sie schwerer als Wasser ist. Durch Auswaschen mit Wasser, und durch Destilliren kann man sie leicht vollkommen rein erhalten. Sie bildet eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit von intensiv süfsem Geschmack und einem eigenthümlichen Geruch, welcher zwischen dem des Bittermandelöls und dem des Zimmtöls liegt. Bei 15° beträgt ihr spec. Gewicht 1,209; bei 213° kocht sie und destillirt unverändert über; bei 3° wird sie fest, indem krystallinische Nadeln die flüssige Masse durchziehen. Mit dieser Substanz kann man Salpetersäure destilliren, ohne dafs sie sich verändert. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, destillirt sie, wenn die Temperatur hoch genug ist, unverändert über; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wird sie, unter Entwickelung von schweflichter Säure und unter starker Färbung der Flüssigkeit, zerlegt. Chlor und Brom, durch die Flüssigkeit geleitet, wirken nicht darauf; wird jedoch Chlor mit dem Dampfe der Substanz durch ein heifses Rohr geleitet, so findet eine Zersetzung Statt, indem sich Chlorwasserstoff bildet. Mit Kalium erwärmt, detonirt sie so heftig, dafs die Gefäfse zersprengt werden. Eine wässerige Kaliauflösung wirkt wenig darauf ein. Kali, in Alkohol gelöst, zersetzt sie bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; damit gekocht, färbt sich die Auflösung intensiv roth.

Sie ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältnifs löslich; in concentrirten Säuren, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure, ist sie leicht löslich, und zwar bei erhöhter Temperatur mehr als bei niedriger.

Nach der Untersuchung mit Kupferoxyd besteht sie aus $12C\,5\bar{H}\,\bar{N}\,4O$.

Das spec. Gewicht des Nitrobenzidgases wurde 4,194

gefunden, es ist also

$$1 \text{ Maafs Nitrobenzidgas} = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} & = 2{,}4879 \\ 2\frac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} & = 0{,}1728 \\ \frac{1}{2} \text{ - Stickstoffgas} & = 0{,}484 \\ 1 \text{ - Sauerstoffgas} & = 1{,}1057 \end{cases}$$

$$4{,}2504.$$

Binitrobenzid.

175 a. **Binitrobenzid.** Setzt man Benzin tropfenweise zu einem Gemenge von gleichen Maafstheilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange, als noch eine Auflösung Statt findet und kocht dann die Flüssigkeit auf, so erstarrt sie beim Erkalten durch eine sich ausscheidende Masse von Krystallnadeln, die Binitrobenzid sind. Durch Zusatz von Wasser zur Flüssigkeit, Auswaschen des Ausgeschiedenen, Lösen desselben in kochendem Alkohol und Krystallisiren erhält man es rein, in langen dünnen Prismen, die unter 100° schmelzen. Es besteht aus $12C\,4\bar{H}\,2\bar{N}\,8O$.

Bildung des Sulfobenzids, Nitrobenzids und Binitrobenzids.

Das Sulfobenzid und Nitrobenzid haben sich daher gebildet: indem Salpetersäure, $\bar{N}5O$ und Schwefelsäure, $S3O$, sich zu neutralen Verbindungen mit dem Benzin, $12C\,6\bar{H}$, vereinigt, und aus der Verbindung zwei Atome Wasserstoff, $\bar{H}$, und ein Atom Sauerstoff, O, das Binitrobenzid, indem ein Atom Benzin, $12C\,6\bar{H}$, sich mit zwei Atomen Salpetersäure verbindet und vier Atome Wasserstoff, $2\bar{H}$, und 2 Atome Sauerstoff, $2O$, als Wasser sich ausgeschieden haben.

Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Nitrobenzid.

Löst man Nitrobenzid in Alkohol auf, sättigt die Lösung zuerst mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff, kocht einige Zeit nachher die Flüssigkeit, giefst sie vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destillirt sie, so scheidet sich aus dem Uebergegangenen ein gelbes, schweres, dem Benzin ähnlich riechendes Oel aus, das man, wenn man es für sich wieder destillirt, rein erhält; es ist Anilin, $12C\,5\bar{H}\,2\bar{H}\bar{N}$, eine starke Basis, die aus mehreren anderen Verbindungen erhalten werden kann, und die, so wie zwei andere Basen, welche durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefel-

wasserstoff auf Binitrobenzid entstehen, bei den kohlenstoffhaltigen Basen weitläufiger erwähnt werden sollen.

Azoxybenzid.

175b. Azoxybenzid, 12C5HNO. Löst man 1 Th. Nitrobenzid in 6 Th. Alkohol auf und setzt 1 Th. Kalihydrat hinzu, so färbt sich die Auflösung braunroth und erhitzt sich bis zum Kochen, das man etwas unterhält; beim Erkalten sondern sich nadelförmige braune Krystalle aus. Die Flüssigkeit trennt man davon durch Abgiefsen und destillirt sie so lange, bis sie sich in 2 Schichten trennt; die obere ölartige wird abgegossen und mit Wasser, worin sie unlöslich ist, ausgewaschen; sie erstarrt dann nach einiger Zeit zu einer Masse nadelförmiger Krystalle; diese und die vorher erhaltenen Krystalle reinigt man durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhält sie alsdann von schwefelgelber Farbe; sie sind geruch- und geschmacklos, schmelzen bei 36° und bestehen aus 12C5HNO. Salzsäure und Kalihydrat, in Wasser oder Alkohol gelöst, wirken nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure löst sie, wenigstens zum gröfsten Theil, unverändert auf. Der Destillation unterworfen zerlegen sie sich, indem zuerst ein flüssiger Körper, Anilin, und zuletzt ein fester Körper, Stickstoffbenzid, übergehen. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf diesen Körper erhält man zwei andere krystallisirte Verbindungen, die noch nicht weiter untersucht sind.

Stickstoffbenzid.

176. Stickstoffbenzid. Wenn Nitrobenzid mit Kalkerde destillirt wird, so wird nur ein höchst unbedeutender Theil davon zersetzt; eine wässerige Kaliauflösung wirkt gleichfalls nur wenig darauf ein. Löst man das Kali in Alkohol auf, und setzt eine Auflösung von Nitrobenzid in Alkohol hinzu, so findet beim Erwärmen derselben eine rasche Einwirkung Statt; es bildet sich ein Kalisalz, welches jedoch keine Salpetersäure enthält, und eine Verbindung, auf welche ein Ueberschufs von Kali weiter nicht einwirkt. Unterwirft man die rothe

Auflösung der Destillation, so geht zuletzt eine rothe Substanz über, welche beim Erkalten zu grofsen Krystallen anschiefst; legt man sie auf Löschpapier, um die Flüssigkeit, welche mit übergegangen ist, einsaugen zu lassen, und löst sie dann in Aether auf, so erhält man sie beim Verdampfen des Aethers in grofsen, gut ausgebildeten Krystallen.

Diese Substanz ist leicht löslich in Aether und Alkohol; beim Verdampfen des Alkohols oder Aethers bleibt sie in grofsen Krystallen zurück. Kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf, nur so viel, dafs es etwas gefärbt erscheint, und beim Erkalten wird die Auflösung trübe. Sie ist in Ammoniak, in einer concentrirten Kaliauflösung und in concentrirter Salzsäure sehr wenig löslich; in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure löst sie sich dagegen auf und wird beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser daraus gefällt. Wird die Auflösung in Schwefelsäure erhitzt, so findet eine Zersetzung Statt, Kohle setzt sich ab, und schweflichte Säure entwickelt sich. Mit Kali, wie concentrirt auch die Auflösung sein mag, läfst sie sich ohne Zersetzung destilliren, eben so mit Kalkerde.

Bei 65° schmilzt sie; bei 193° kocht sie und läfst sich, ohne dafs sie zersetzt wird, überdestilliren. Die Dämpfe, durch ein glühendes Rohr geleitet, zersetzen sich, ohne sich zu entzünden oder zu verpuffen, welches bei den Verbindungen der Fall ist, die man durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin und Naphthalin erhält. Vom Brom wird sie nicht zersetzt, wodurch man sie sogleich vom Naphthalin unterscheiden kann.

Das Stickstoffbenzid besteht aus: $12C\,5\bar{H}\bar{N}$. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der des Nitrobenzids, so ist sie Nitrobenzid, dem 4 Atome Sauerstoffgas entzogen sind; da aber zugleich ein Theil Nitrobenzid zersetzt worden ist, und man die Zersetzungen, welche aufserdem noch Statt gefunden haben, nicht kennt, so läfst sich die Bildung und Art der Zusammen-

setzung dieses Körpers nicht auf dieselbe Weise verfolgen und angeben, wie die der vorhergehenden.

Benzidin. Auf dieselbe Weise wie das Anilin aus dem Nitrobenzid, kann man aus dieser Substanz einen krystallinischen Körper darstellen: Benzidin, 12C6HN, welcher mit Säuren schön krystallisirbare Salze liefert und bei den Basen erwähnt werden wird.

Oxalobenzid. 176a. **Oxalobenzid.** Unterwirft man benzoësaures Kupferoxyd der Destillation, indem man die Temperatur ungefähr bis 225° steigert, so bleibt in der Retorte spiroylsaures Kupferoxydul zurück, und es geht, nebst gasförmigen Produkten, ein ölartiger Körper über, welcher in der Vorlage erstarrt, gemengt mit einem schweren Oel und Benzoësäure. Durch Auspressen zwischen Papier entfernt man jenes und diese durch eine heifse Lösung von kohlensaurem Natron. Den Rückstand wäscht man mit Wasser aus, löst ihn in Alkohol oder Aether, worin er sehr leicht löslich ist, und besonders aus der Auflösung in Aether erhält man ihn beim langsamen Verdampfen in grofsen vierseitigen Prismen. Diese riechen zitronenähnlich, schmelzen bei 70° und bestehen aus 14C5H2O. Mit festem Kalihydrat erhitzt, geben sie, unter Entwickelung von Wasserstoff, benzoësaures Kali; Salpetersäure oxydirt sie sogleich zu Benzoësäure. Aus diesen Zersetzungen und der Zusammensetzung kann man schliefsen, dafs dieser Körper aus Benzin, 12C6H, und Oxalsäure, 2C3O, bestehe, indem sich 1 At. Wasser, $\dot{H}$, ausgeschieden hat.

Carbobenzid. 177. **Carbobenzid.** Man erhält diese Verbindung, wenn man benzoësaure Kalkerde destillirt. Zuerst geht Benzin, dann Wasser, und zuletzt eine Substanz über, die Naphthalin aufgelöst enthält, welches sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit absondert. Setzt man sie eine Zeit lang einer Temperatur von —20° aus, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die obere ist als reines Carbobenzid anzusehen. Es kocht jenseits 250°,

ist farblos, wird von Salpetersäure und Kali nicht angegriffen, durch Chlor jedoch zersetzt, indem sich ein krystallinischer Körper und Chlorwasserstoffsäure bilden.

Diese Substanz besteht aus: 13C 5H O; sie ist also gebildet, indem 4 Maafs Benzingas (= 12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas) sich mit 2 Maafs Kohlensäuregas (= 1 Maafs Kohlenstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas) verbunden, und wie bei allen diesen Verbindungen 1 Maafs Sauerstoffgas und 2 Maafs Wasserstoffgas sich ausgeschieden haben.

Benzinschwefelsäure.

178. Benzinschwefelsäure. Am leichtesten erhält man die Benzinschwefelsäure, wenn man in einer Flasche, zu gewöhnlichem rauchenden Vitriolöl unter fortdauerndem Schütteln, so lange Benzin hinzusetzt, als noch etwas davon aufgenommen wird, und während des Zusetzens die Flasche von Zeit zu Zeit erkalten läfst, da eine Wärmeentwickelung bei der Verbindung Statt findet. Die Säure löst man in Wasser auf, wobei sich Sulfobenzid ausscheidet, welches man durch Filtration trennt. Man sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, und fällt die filtrirte Auflösung, da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhält, genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Kupfersalz dampft man ab, bis es anfängt zu krystallisiren; man erhält es in schönen und grofsen Krystallen. Auch das benzinschwefelsaure Zinkoxyd, Eisenoxydul, Silberoxyd, Kali, Natron, Ammoniak und mehrere andere Salze krystallisiren sehr gut. Mit Schwefelwasserstoff kann man das Kupfersalz zerlegen. Die Säure, zur Syrupsdicke abgedampft, bildet einen krystallinischen Rückstand; beim stärkeren Erhitzen zerlegt sie sich. Die benzinschwefelsauren Salze ertragen eine bedeutende Temperatur, ehe sie zerlegt werden. Man kann das benzinschwefelsaure Kupferoxyd bis 200° erhitzen, ohne dafs die Auflösung desselben in Wasser durch Barytsalze getrübt wird, also ohne dafs Schwefelsäure frei wird.

Die Zusammensetzung der Säure und der Salze wurde

durch die Analyse des Kupfersalzes ermittelt, in welchem der Kupferoxydgehalt durch Fällung mit Kali, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt durch Verbrennen mit Kupferoxyd, und der Schwefelgehalt dadurch, daſs 1 Theil des Salzes mit 20 Theilen kohlensaurem und 10 Theilen salpetersaurem Natron gemengt und erhitzt, und die Schwefelsäure an Baryterde gebunden wurde. Es besteht das Salz darnach aus 12C5H2S5O CuO.

Da das Kupferoxydsalz, so wie die übrigen Salze, durch Zerlegung des neutralen Barytsalzes mit einer Auflösung von krystallisirten schwefelsauren Salzen erhalten werden, so folgt aus dieser Zusammensetzung die der übrigen Salze.

Die Säure, an Basen gebunden, besteht daher aus Benzin, 12C6H, und Schwefelsäure, 2.S3O, aus welcher Verbindung 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff als Wasser sich ausgeschieden haben, oder 4 Maaſs Benzingas haben sich, um die Säure zu bilden, mit 4 Maaſs Schwefelsäure verbunden, und 2 Maaſs Wassergas haben sich aus der Verbindung ausgeschieden.

Benzoësäure. Eigenschaften.

179. **Benzinkohlensäure, Benzoësäure.** Die Benzoësäure, welche man im Handel käuflich erhält und aus dem Benzoëharze gewinnt, werde ich bei den Säuren noch einmal zu erwähnen haben. Sie ist in 200 Theilen kalten und 30 Theilen kochenden Wassers löslich. Läſst man die heiſse Auflösung erkalten, so gesteht sie zu einer aus dünnen Nadeln bestehenden Masse. Mit weniger als 30 Th. Wasser gekocht, bildet sie 2 Flüssigkeiten, wovon die obere, leichtere aus einer concentrirten Auflösung von Benzoesäure in Wasser, die untere aus einer Auflösung von Wasser in Benzoesäure besteht. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht auf die Benzoësäure ein; man kann sie deshalb durch Digeriren mit dieser Säure, welche die fremden Beimengungen zersetzt, und durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten.

Bei 120½° schmilzt die Benzoësäure wie Fett und bildet erkaltet eine strahlige Masse. Bei 239° kocht

sie, destillirt unverändert über, und setzt sich an die kälteren Theile der Gefäfse in feinen, biegsamen Nadeln an.

Sie ist farblos, und besitzt einen eigenthümlichen Geruch und schwach säuerlichen Geschmack, verändert sich an der Luft nicht und besteht aus 14C6H4O.

Zusammensetzung.

Zu den Basen hat sie nur eine sehr schwache Verwandtschaft. Das Silbersalz erhält man in krystallinischen Blättern, wenn man neutrales benzoësaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, und das Kalisalz, wenn man zu einer Auflösung von Kali in wasserfreiem Alkohol Benzoësäure hinzusetzt. Sie bildet kein einziges interessantes Salz, so dafs ich bei den Basen keine ihrer Verbindungen zu erwähnen habe.

An Basen, z. B. an Silberoxyd oder Kupferoxyd gebunden, scheidet sich 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff als Wasser aus, wie dieses auch bei den benzinschwefelsauren Salzen der Fall ist und der Sauerstoff der Säure verhält sich dann zu dem der Basis wie 3:1; so wie überhaupt Kohlensäure sich zu dieser Säure verhält, wie die Schwefelsäure zur Benzinschwefelsäure.

Das specifische Gewicht der gasförmigen Benzoësäure wurde zu 4,26 gefunden.

1 Maafs Benzoësäuregas (4,2156) = { 1 Maafs Benzingas = 2,6952.
1 - Kohlensäuregas = 1,5204.

Zerlegung derselben.

Nicht allein mit Kalkerde destillirt, wird die Benzoësäure in Kohlensäure und Benzin zerlegt, sondern auch, wenn man sie durch ein Rohr über glühende Bimssteinstücke, wodurch wahrscheinlich nur die Oberfläche vermehrt wird, leitet.

Benzoëschwefelsäure. Darstellung.

180. Benzoëschwefelsäure. Concentrirte Salpetersäure, Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, und verschiedene andere concentrirte Säuren lösen die Benzoësäure leicht auf, welche beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser gröfstentheils sich wieder aussondert. Setzt man dagegen zu wasserfreier Schwefelsäure Benzoësäure hinzu, so verbindet sie sich damit, unter Entwickelung von Wärme, zu einer zähen, durchscheinenden Masse, indem Schwefelsäure von 1,85 spec. Ge-

wicht und eine eigenthümliche Säure gebildet werden. Hat man Benzoësäure im Ueberschuſs hinzugesetzt, so scheidet sich, wenn man die zähe Masse auflöst, Benzoësäure aus; mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, bleibt die neue Säure, mit Baryterde verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst. Setzt man zu der filtrirten Auflösung Salzsäure hinzu, so krystallisirt eine Verbindung der Baryterde mit der Säure in schönen Krystallen aus der Flüssigkeit heraus, welche man, da sie viel leichter im warmen als im kalten Wasser löslich ist, wovon 1 Theil 20 Theile zu seiner Auflösung bedarf, durch Umkrystallisiren rein erhalten kann. Diese Krystalle reagiren sauer und verändern sich nicht an der Luft. Mit rauchender Salpetersäure oder anderen oxydirenden Substanzen behandelt, wodurch mehrere ähnlich zusammengesetzte Salze, z. B. schwefelweinsaure Salze, zerlegt werden, wird die Schwefelsäure nicht frei, welches zu erwarten war, da auch die benzoësauren Salze und die Benzoësäure nicht dadurch oxydirt werden.

Durch sorgsames Ausfällen der Baryterde aus der Auflösung des Barytsalzes kann man sich leicht eine reine Auflösung der Säure verschaffen; man kann sie kochen, abdampfen und bis 150° und darüber erhitzen, ohne daſs sie sich zersetzt. Diese heiſse Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; feuchter Luft ausgesetzt, zieht sie Wasser an und zerflieſst vollständig. In trockner Luft giebt sie das Wasser wiederum ab, indem sie zu einer festen, krystallisirten Masse eintrocknet.

Zusammensetzung und Salze derselben.

Die Säure kann man in zwei Verhältnissen mit den Basen vereinigen; die zweite Verbindung mit der Baryterde erhält man, wenn man die beschriebene Verbindung mit kohlensaurer Baryterde sättigt. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und reagirt neutral. Wenn man die concentrirte Auflösung derselben an der Luft verdampfen läſst, erhält man sie in Krystallen, deren Form schwer zu bestimmen ist, die aber an der Luft sich nicht verändern. Dieses Salz enthält bei derselben Menge Säure doppelt so viel Basis als das sauer reagirende. Bis zum

Kochpunkte des Baumöls erhitzt, zersetzt es sich noch nicht. Erhitzt man es so lange, bis kein Wasser mehr fortgeht, und untersucht es auf dieselbe Weise, wie das benzinschwefelsaure Kupferoxyd, so findet man es aus 2.BaO + 14C 4H 2S 8O zusammengesetzt; Benzoësäure, 14C6H4O, hat sich folglich mit Schwefelsäure, 2S6O, verbunden, und 2 Atome Wasser, 2H2O, haben sich ausgeschieden. Das sauer reagirende Barytsalz kann bis 200° erhitzt werden, ohne dafs es sich zersetzt. Das bis zu dieser Temperatur erhitzte Salz besteht aus BaO +14C5H2S9O=BaO+HO+14C4H2S8O.

Alle Basen bilden mit dieser Säure zwei Reihen von Salzen; die eine erhält man, wenn man das neutral reagirende, die andere, wenn man das sauer reagirende Barytsalz mit einem löslichen schwefelsauren Salze sättigt. Die Verbindungen der Kalkerde, der Strontianerde, des Bleioxyds erhält man durch directe Verbindung der Basis mit der reinen Säure. Die saure Verbindung der Säure mit dem Kali, dem Natron, dem Eisenoxydul, dem Kobaltoxyd, dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, der Magnesia und mit anderen Basen mehr, erhält man in schönen Krystallen; das Kalisalz verwittert. Das neutral reagirende Kalisalz zerfliefst in feuchter Luft; in trockner Luft erhält man es in schönen Krystallen.

Grofse Verwandtschaft derselben.

Die Verwandtschaft der Benzoëschwefelsäure zu den Basen ist so grofs, dafs sie salpetersaure Baryterde und Chlorbarium zersetzt, indem Salpetersäure und Chlorwasserstoff frei werden, und das saure Salz sich bildet.

Es steht daher diese Säure an Stärke der Verwandtschaft und Anzahl von Salzen, welche sie bildet, den wichtigeren vegetabilischen Säuren, z. B. der Weinsteinsäure nicht nach, und ist noch deshalb von ganz besonderem Interesse, weil aus der Zusammensetzung ihrer neutralen Salze am deutlichsten hervorgeht, dafs ein Atom Säure sich mit 2 Atomen Basis verbinden könne, und weil die Zusammensetzung dieser Säure, die 2 Atome Schwefel-

säure enthält, klar zeigt, worin der Grund dieses Verhaltens liegt (s. §. 214.).

Benzoësalpetersäure.

181. Benzoësalpetersäure. Wenn man Benzoësäure in Salpetersäure von 1,53 spec. Gewicht auflöst, damit eine Zeit lang kocht, und die Salpetersäure zum Theil abdestillirt, so bildet sich eine Säure, die man durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren rein erhält; sie bildet sich gleichfalls, wenn man die Verbindungen, welche mit Salpetersäure zuerst Benzoësäure geben, wie z. B. die Zimmtsäure, das Cassiaöl, mit concentrirter Salpetersäure, wie die Benzoësäure, behandelt. Sie ist

Eigenschaften.

in 400 Theilen kaltem, und in 10 Theilen kochendem Wasser löslich. Aus der heifsen concentrirten Auflösung sondert sie sich in kleinen, weifsen, dünnen Krystallen aus; mit weniger Wasser, als sie zu ihrer Auflösung bedarf, gekocht, wird sie flüssig, indem sie, wie die Benzoësäure, eine ölartige Flüssigkeit bildet, die schwerer ist, als Wasser. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Bei 127° schmilzt sie; gelinde erhitzt, sublimirt sie sich ohne Zersetzung und unverändert; bis zum Kochen erhitzt, zersetzt sie sich und wird schwarz. Von der Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst. Mit Schwefelsäure erhitzt, sublimirt zuerst ein Theil unzersetzt; steigert man aber die Hitze, so wird sie zersetzt.

Zusammensetzung.

Die krystallisirte Säure wurde mit Kupferoxyd untersucht; sie besteht darnach aus 14C5ĦN̶8O. Benzoësäure, 14C6Ħ4O, und Salpetersäure, N̶5O, haben sich also mit einander verbunden, und aus der Verbindung ist 1 Atom Wasser, ĦO, ausgetreten. Sie ist demnach der Benzoëschwefelsäure analog zusammengesetzt; diese enthält jedoch 2 Atome Schwefelsäure, die Benzoësalpetersäure 1 Atom Salpetersäure auf 1 Atom Benzoësäure. Verbindet sie sich mit Basen, so scheidet sich noch 1 Atom Wasser aus, so dafs die an Basen, z. B. an Silberoxyd gebundene Säure, wenn man

das Salz bei 100° in trockner Luft erhitzt hat, aus 14C 4HN7O besteht.

Salze derselben.

Die benzoësalpetersauren Salze erhält man entweder durch Sättigung der Säure mit den Basen, oder indem man ein lösliches Salz durch ein Salz dieser Säure fällt. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind löslich in Wasser; aus der heifsen Auflösung sondern sie sich beim Erkalten krystallinisch aus. Das Kalisalz, und besonders das Natronsalz erhält man in bestimmbaren Krystallen. Das Silbersalz erhält man durch Fällung; es ist in Wasser ziemlich löslich; beim Erhitzen entweicht zuerst etwas Säure, dann Nitrobenzid. Verfährt man sehr vorsichtig, so kann man viel Nitrobenzid abdestilliren, wobei zugleich wässerige Salpetersäure mit übergeht, und Silber und eine schwarze Masse bleiben zurück. Erhitzt man diese Salze im Allgemeinen rasch, so findet eine Detonation Statt; auch die andern Salze geben, vorsichtig erhitzt, Nitrobenzid.

Benzaminsäure.

181 a. Benzaminsäure. Sättigt man eine Auflösung von Benzoësalpetersäure in Alkohol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff und kocht sie in einer Retorte, so scheidet sich Schwefel aus; giefst man alsdann die Flüssigkeit vom Schwefel ab, versetzt sie mit der übergegangenen ammoniakhaltigen Flüssigkeit, sättigt sie darauf wieder mit Schwefelwasserstoff und kocht, wiederholt diese Operationen so lange als sich noch Schwefel abscheidet, und verdunstet zuletzt die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke, so fällt, beim Zusatz von Essigsäure, eine breiartige Masse nieder, die zwischen Fliefspapier getrocknet und in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten in dünnen Nadeln: Benzaminsäure, 14C7HN4O anschiefst. Sie ist in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt beim Erhitzen; stärker erhitzt, zersetzt sie sich; mit den alkalischen Basen bildet sie neutrale Salze, die in Wasser und Weingeist leicht löslich aber nicht krystallisirbar sind. Salpetersaures Silber zu benzaminsaurem Ammoniak gesetzt, giebt

einen weifsen Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird: $AgO + 14C\,6\bar{H}\,\bar{N}\,3O$.

Chlorbenzoësäure.

181 b. **Chlorbenzoësäure.** Leitet man trocknes Chlorgas zu trockener Benzoësäure, oder destillirt man sie mit einer Lösung von Chlorkalk, so erhält man, je nachdem man mehr oder weniger Chlor darauf einwirken läfst, mehrere Verbindungen, welche statt Wasserstoff Chlor enthalten, als: $14C\,5\bar{H}\,\bar{Cl}\,4O$, $14C\,4\bar{H}\,2\bar{Cl}\,4O$, $14C\,3\bar{H}\,3\bar{Cl}\,4O$. Sie sind weniger in Wasser löslich als die Benzoësäure, lösen sich leicht in Aether und Alkohol, und krystallisiren daraus in Nadeln; sie schmelzen, sind sublimirbar und verbinden sich mit Basen.

Brombenzoësäure.

182. **Brombenzoësäure.** Von benzoësaurem Silberoxyd läfst man Brom langsam absorbiren, indem man es in einen Kolben schüttet, in welchen man ein offnes Glas mit Brom stellt; den Kolben verschliefst man darauf. Am andern Tage ist die Zersetzung vollendet; das Brom hat sich sowohl mit dem Silber zu Bromsilber, als mit der Säure verbunden, welche man mit Aether, worin das Bromsilber unlöslich ist, ausziehen kann. Beim Verdampfen des Aethers bleibt sie als eine krystallinische Masse zurück; bei 100° schmilzt sie, und bei 250° sublimirt sie unverändert. In Wasser ist sie wenig löslich; wird eine Auflösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so bildet sich kein Bromsilber; wird sie mit Kali erhitzt, so bildet sich Bromkalium. Die krystallisirte Säure besteht aus $28C\,11\bar{H}\,\bar{Br}\,10O$; sie verbindet sich wie die Benzoëschwefelsäure mit 2 Atomen Basis und demnach scheiden sich bei ihren neutralen Salzen 2 At. Wasser aus der Säure aus.

Die alkalischen Salze dieser Säure sind leicht in Wasser löslich, die der Metalloxyde und Erdarten sind sehr schwerlöslich oder unlöslich. Das Bleisalz scheidet sich aus einer concentrirten heifsen Auflösung krystallinisch aus.

Bittermandelöl.

183. **Bittermandelöl.** Aus den bitteren Mandeln, so wie, mit noch gröfserem Vortheil, aus den Pfir-

sich- und Apricosenkernen, gewinnt man ein flüchtiges und ein fettes Oel; durch Auspressen scheidet man zuerst das fette ab und gewinnt dann das flüchtige, wenn man den Rückstand mit Wasser anrührt und in einer gewöhnlichen Destillirblase durch Hineinleiten von Wasserdämpfen destillirt, wie ich späterhin, im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs, anführen werde. Die übergegangene Flüssigkeit bildet zwei Schichten; die untere ist das flüchtige Oel, welches schwerer als Wasser ist. Das rohe Oel wird, um es von beigemengter Benzoësäure, Benzoïn und Cyanwasserstoff zu reinigen, mit Kalk und einem Eisenoxydulsalz geschüttelt, welche man mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt hat, und dann destillirt; das übergegangene Oel trennt man mit einer Pipette von dem mit überdestillirten Wasser, und erhitzt es bis zu seinem Kochpunkt. Wenn man rohes Bittermandelöl der Destillation unterwirft, so ist das, was bei 176° übergeht, rein.

Darstellung.

Das reine Oel ist farblos, dünnflüssig und von einem eigenthümlichen Geruch; auf der Zunge bewirkt es ein brennendes Gefühl, auf den Organismus wirkt es nicht anders als andere flüchtige Oele. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,043 und kocht bei 176°. Beim freien Zutritt der Luft oder im Sauerstoffgase verwandelt es sich in Benzoësäure, indem blos Sauerstoff absorbirt und kein anderer Körper gebildet wird; im Sonnenlichte geht diese Oxydation sehr rasch vor sich. Erhitzt man das Oel mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Wasser, so wird auf eine noch nicht nachgewiesene Weise ein benzoësaures Salz gebildet; Wasserstoff entwickelt sich nicht dabei. Leitet man in ein Gemenge von Wasser und diesem Oel Chlor, so wird das Wasser zerlegt, und es bilden sich Benzoësäure und Chlorwasserstoff.

Eigenschaften.

Das reine Oel löst sich in 30 Th. Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs, in Salpetersäure und Schwefelsäure, ohne Zersetzung auf. Kocht man concentrirte Salpetersäure längere Zeit damit, so entsteht zuletzt Benzoësalpetersäure. Es besteht nach der Ana-

Zusammen-

setzung. lyse aus 14C 6H 2O. Wenn es sich zu Benzoësäure oxydirt, kommen also 2 Atome Sauerstoffgas, oder zu 100 Theilen 14,97 Theile Sauerstoff hinzu.

Nach der Zusammensetzung der Mandelsäure ist es sehr wahrscheinlich, dafs das Bittermandelöl aus Benzin und Ameisensäure (12C 6H + 2C H 3O) weniger Wasser (H O) besteht.

Durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes, schwach glühendes Rohr geleitet, zerlegt es sich in Benzin und Kohlenoxydgas, welches sich auch bildet, wenn Ameisensäure mit Schwefelsäure erhitzt wird, indem sich dadurch der Kohlenstoff und Wasserstoff derselben mit dem Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und Wasser vereinigen.

Bittermandelöl und Schwefelsäure.

184. **Bittermandelölschwefelsäure.** Wenn man Bittermandelöl zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, und etwas schweflichte Säure entwickelt sich. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurer Baryterde erhält man ein lösliches Barytsalz, welches abgedampft, eine zähe Masse ohne Spuren von Krystallisation giebt; mit schwefelsaurem Zinkoxyd oder schwefelsaurer Magnesia zerlegt, erhält man ein krystallisirbares Zink- oder Magnesiasalz und eine leichtlösliche, nicht krystallisirbare Verbindung. Die Bittermandelölschwefelsäure unterscheidet sich von der Benzoëschwefelsäure durch ihr Verhalten gegen Baryterde, da diese sich damit zu einem schwerlöslichen, gut krystallisirenden Salze, welches sauer reagirt, verbindet. Die Zusammensetzung der Bittermandelölschwefelsäure ist noch nicht ermittelt worden, so dafs es selbst noch unentschieden ist, ob Bittermandelöl darin enthalten ist. Wenn man Bittermandelöl mit rauchender Schwefelsäure übergiefst, so erhält man eine braune Masse, welche Mandelsäure, Benzoësäure und unzersetztes Bittermandelöl enthält.

Bittermandelölameisensäure.

185. **Bittermandelölameisensäure (Mandelsäure).** Versetzt man das mit dem Bittermandelöl über-

gehende Wasser, mit Salzsäure, und concentrirt die Flüssigkeit durch Abdampfen bei einer Temperatur unter dem Kochpunkt des Wassers, so scheidet sich dabei ein gelblicher, ölartiger Körper ab, welcher fast geruchlos, in Wasser schwerlöslich, in Alkohol und Aether leichtlöslich ist, und ein spec. Gewicht von 1,124 hat. Bei seinem Kochpunkt, 170°, zerlegt er sich in Cyanwasserstoff und Bittermandelöl; mit Kali versetzt giebt er sogleich Cyankalium und Bittermandelöl; er besteht aus 16C7HN2O oder aus 1 Atom Bittermandelöl, 14C6H2O, und 1 Atom Blausäure, 2CNH. Mit concentrirter Salzsäure abgedampft, giebt er, unter Aufnahme von Wasser, Bittermandelölameisensäure und Ammoniak. Diese Säure erhält man gleichfalls und zwar leichter, wenn man das mit dem Bittermandelöl übergehende Wasser mit Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit abdampft, bis keine freie Salzsäure mehr vorhanden ist. Uebergiefst man dann den Rückstand mit Aether, so bleibt Salmiak ungelöst und, bei dem Verdampfen des Aethers an der Luft, die Bittermandelölameisensäure in Krystallen zurück; durch Auflösen in Wasser und Krystallisiren erhält man sie rein. *Darstellung.*

Eigenschaften. Die Säure ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich; erhitzt man die Krystalle derselben, so schmelzen sie und geben Wasser ab. Stark erhitzt, wird sie zersetzt und es bleibt Kohle zurück. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und bildet neutrale Salze. Das Baryt- und Magnesiasalz kann man in Krystallen erhalten; das Ammoniak- und Kalisalz krystallisiren schwer.

Zusammensetzung. Die krystallisirte, bei 100° getrocknete Säure besteht aus 16C8H6O, und die an Basen gebundene Säure, wenn das Salz bis 100° erwärmt wird, aus 16C7H5O.

Erhitzt man die Auflösung der Säure mit Mangansuperoxyd, so entweicht Kohlensäure und Bittermandelöl destillirt über. Leitet man Chlorgas in die Auflösung, setzt nachher Kali hinzu und fährt mit dem Durchleiten

des Chlorgases fort, so wird die Säure zersetzt, und Kohlensäure und Benzoësäure bilden sich. Diese Zersetzungen und die ermittelte Zusammensetzung der Säure führen offenbar darauf, dafs sie aus Ameisensäure ($=2C\bar{H}3O$) und aus Bittermandelöl ($=14C6\bar{H}2O$) besteht, und der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt ist; das Bittermandelöl würde sich demnach zu dieser Säure verhalten, wie das Sulfobenzid zur Benzinschwefelsäure, und aus einer Säure und Benzin weniger Wasser bestehen, $12C6\bar{H}+2C\bar{H}3O-\bar{H}O=12C5\bar{H}+2C\bar{H}2O$, und diese Säure würde Ameisensäure, $2C\bar{H}3O$, sein, welches auch durch die Zusammensetzung mehrerer anderer Verbindungen, die, wenn sie zersetzt werden, Ameisensäure geben, wahrscheinlich gemacht wird. Versetzt man eine gesättigte, wässerige Auflösung von Bittermandelöl mit Cyanwasserstoff und Salzsäure, und dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, so erhält man Mandelsäure und Salmiak, so dafs also die Ameisensäure, welche sich dadurch bildet, dafs Cyanwasserstoff und Wasser ($\bar{H}\bar{N}2C+3\bar{H}3O=\bar{N}3\bar{H}+2C\bar{H}3O$), sich zerlegen, im Entstehungsmoment sich mit dem Bittermandelöl verbindet.

186. An das Bittermandelöl schliefsen sich folgende interessante Verbindungen an:

Chlorbenzoyl.

C h l o r b e n z o y l. Wenn man durch Bittermandelöl Chlor leitet, so wird Chlorwasserstoff entwickelt bis sich die Flüssigkeit gelb färbt, und dann hört die Einwirkung des Chlors auf; ist von dem überschüssig zugeleiteten Chlor etwas absorbirt worden, so kann man es durch Kochen austreiben. Das Chlorbenzoyl ist farblos und hat ein specifisches Gewicht von 1,196; in Wasser gegossen, sinkt es unter; damit gekocht, zersetzt es sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure, ohne dafs sich ein anderer Körper dabei bildet. Mit Auflösungen von Alkalien giebt es ein benzoësaures Salz und Chlorkalium.

Aus dieser Zerlegung folgt, dafs darin enthalten sind:

$$14C5\bar{H}2O\bar{Cl}.$$

Mit dieser Berechnung stimmt eine directe Untersuchung vollkommen überein.

Brombenzoyl. Bei einem Zusatz von Brom zum Oel findet dieselbe Zersetzung Statt, wie bei der Einwirkung des Chlors. Brombenzoyl ist eine weiche, grofsblätterige Masse; ein Wenig erwärmt, schmilzt es. In Alkohol und Aether löst es sich ohne Zersetzung auf; durch das Verdampfen dieser Auflösungen kann man es in Krystallen erhalten. Mit Wasser übergossen, zerlegt es sich langsam, lange damit gekocht, zersetzt es sich, ohne dafs eine andere Verbindung dabei entsteht, in Bromwasserstoffsäure und Benzoësäure.

Brombenzoyl.

Das Jodbenzoyl erhält man, wenn man Jodkalium mit Chlorbenzoyl destillirt, als eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

Jodbenzoyl.

Das Schwefelbenzoyl erhält man, wenn man Chlorbenzoyl mit gepulvertem Schwefelblei mengt und destillirt, als ein gelbes Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Durch Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt; durch Kochen mit einer Auflösung von Kali wird, aber nur sehr langsam, benzoësaures Kali und Schwefelkalium gebildet.

Schwefelbenzoyl.

Das Cyanbenzoyl erhält man, wenn man Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, als ein goldgelbes Oel, indem Chlorquecksilber zurückbleibt. Mit Wasser in Berührung, rascher noch, mit Wasser gekocht, giebt es Cyanwasserstoffsäure und Benzoësäure.

Cyanbenzoyl.

187. Benzamid. Leitet man trocknes Ammoniakgas über Chlorbenzoyl, so wird es rasch absorbirt, und es bildet sich ein fester Körper; weil dieser leicht Chlorbenzoyl so einhüllt, dafs es nicht mit dem Ammoniakgase in Berührung kommt, so mufs man ihn zu wiederholten Malen zerreiben, damit die Zersetzung vollständig erfolge. Uebergiefst man die weifse Masse mit kaltem Wasser, so enthält dieses Salmiak; der Rückstand, welcher das Benzamid ist, löst sich in kochendem

Benzamid. Darstellung.

Wasser auf und krystallisirt beim Erkalten aus der Auflösung heraus. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich; aus der Aetherauflösung erhält man es in schönen, farblosen und durchsichtigen Krystallen. Bei 115° schmilzt es; stärker erhitzt, kocht es, und läſst sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigen.

Eigenschaften,

Zusammensetzung.

Das Benzamid besteht aus 14C7H N2O. Indem Chlorbenzoyl und Ammoniak auf einander einwirken, bildet sich also Benzamid und Salmiak.

Chlorbenzoyl	=	14C 5H 2O Cl
+ 2 Ammoniak	=	6H 2N
Benzamid	=	14C 7H N 2O
+ Salmiak	=	Cl H 3H N.

Bei der gewöhnlichen Temperatur entwickelt eine concentrirte Kaliauflösung aus dem Benzamid kein Ammoniak; damit erhitzt, entwickelt sich Ammoniak, und benzoësaures Kali bildet sich. Löst man das Benzamid in Schwefelsäure auf, so bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Benzoësäure.

Benzamid	=	14C 7H 2O N
+ Wasser	=	H O
Benzoësäure	=	14C 5H 3O und
Ammoniak	=	3H N.

Bibenzamid.

Darstellung,

188. **Bibenzamid** *(Benzimid).* Sehr häufig steigt, wenn man Bittermandelöl destillirt, am Ende der Operation die Temperatur höher als 180°; unterbricht man alsdann die Operation und zieht den zurückbleibenden ölartigen Körper mit wenig Alkohol aus, so bleibt ein Rückstand, welcher sich in kochendem Alkohol auflöst, und beim Erkalten desselben sich daraus krystallinisch ausscheidet. Dieser Körper sondert sich gleichfalls bei der Darstellung des Bittermandelöls aus den bitteren Mandeln, aus der zuletzt übergegangenen Quantität desselben, aus.

Eigenschaften,

Diese Substanz ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, und nur wenig löslich in kochendem Alkohol

und Aether. Sie schmilzt bei 167°, und zersetzt sich theilweise bei der Destillation. Concentrirte Salpetersäure löst sie auf; setzt man etwas Alkohol hinzu, so bildet sich Benzoëäther. Kochende Salzsäure löst sie ebenfalls auf. Rauchende Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit schöner blauer Farbe auf; erhitzt man diese Auflösung, so sublimirt sich Benzoësäure. Kochende Kaliauflösung zersetzt sie nicht; betröpfelt man aber Kalistücke mit Alkohol, und erhitzt sie damit, so bildet sich Ammoniak und Benzoësäure. Sie besteht aus:

Zusammensetzung.

$$28C\,11H\,N\,4O = \begin{cases} \text{Benzoësäure} = 28C\,10H\,6O \\ + \text{Ammoniak} = N\,3H \\ - \text{Wasser} = 2H\,2O \end{cases}$$

Das Ammoniak verhält sich in diesen beiden Verbindungen also gegen die Benzoësäure, wie das Benzin in dem Nitrobenzid und Binitrobenzid gegen die Salpetersäure.

Die krystallinische Substanz, welche sich bildet und ausscheidet, wenn man Bittermandelöl in einem Ueberschufs von Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt ist, auflöst, und die Auflösung der Luft aussetzt, und die man manchmal gelegentlich erhalten hat, wenn man blausäurehaltiges Bittermandelöl durch Destillation mit Kali hat vereinigen wollen, scheint Bibenzamid zu sein.

Benzonitril. Darstellung.

188 a. **Benzonitril.** Dampft man benzoësaures Ammoniak zur Trockne ab und unterwirft den Rückstand der Destillation, so schmilzt dieser zuerst und Oeltropfen und Wasser sammeln sich in der Vorlage an. Setzt man, sobald der Inhalt der Retorte fest geworden ist, das übergegangene ammoniakhaltige Wasser zu diesem wieder hinzu, destillirt und wiederholt dies, so oft die Masse fest wird, so kann man die Hälfte vom Gewicht der Benzoësäure an diesem Oel, Benzonitril, erhalten, welches mit verdünnter Salzsäure abgewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation rein erhalten wird.

Eigenschaften.

Es ist klar und farblos, in Wasser wenig, in Al-

kohol und Aether leicht löslich, riecht genau wie Bittermandelöl, hat ein specifisches Gewicht von 1,0073 im flüssigen und nach der Beobachtung von 3,70 im luftförmigen Zustande und kocht bei 191°. Es besteht aus

Zusammensetzung. 14C5HN und 1 Maafs desselben enthält:

$3\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas
$2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas
$\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas.

Dieser Körper hat sich also gebildet, indem 1 At. Ammoniak seinen ganzen Wasserstoffgehalt an den ganzen Sauerstoff von 1 At. Benzoësäure, wie sie in den Salzen enthalten ist, abgegeben hat.

$$14C5H3O \text{ und } NH^3 = 14C5HN + 3.HO.$$

Es soll sich mit concentrirten Alkalien und Säuren unter Wasserzersetzung wieder in Ammoniak und Benzoësäure zerlegen.

Hippursäure (Urinsäure). Darstellung. 189. Hippursäure. Die Hippursäure kommt mit Natron verbunden im Urin grasfressender Thiere vor. Man stellt sie dar, indem man Pferdeharn mit einem Ueberschufs von Kalkmilch versetzt, damit einige Minuten kocht und die entfärbte Flüssigkeit abgiefst und rasch bis auf $\frac{1}{10}$ einkocht; versetzt man dann die Auflösung mit Salzsäure, so scheidet sich die Hippursäure in schwach gefärbten Krystallen aus, die man durch Auflösen in kochender verdünnter Kalkmilch, Absetzen lassen, Abgiessen der klaren Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Salzsäure, farblos und bestimmbar erhält.

Eigenschaften. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Hippursäure nur in ungefähr 400 Theilen Wassers löslich; in kochendem Wasser und in Alkohol ist sie jedoch viel leichter löslich. Nasses Lackmuspapier röthet sie stark; dagegen besitzt sie keinen sauren Geschmack. Gelinde erhitzt, schmilzt sie und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, zerlegt sie sich. Es sublimirt dabei zuerst eine krystallinische Masse, welche aus Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak besteht;

nachher geht eine Flüssigkeit über, welche beim Erkalten erstarrt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Ammoniak ist, und einem Harze gleicht. Der Rückstand in der Retorte giebt beim Glühen Cyanwasserstoff, und zuletzt bleibt eine poröse Kohle zurück. Schwefelsäure löst die Hippursäure auf, damit erhitzt, zersetzt sie sich, wobei Benzoësäure sublimirt; Salpetersäure ändert sie schnell in Benzoësäure um.

Zusammensetzung.

Die krystallisirte Säure besteht aus $18C\,9\bar{H}\bar{N}\,6O$; an Basen gebunden, scheidet sich ein Atom Wasser aus und es verhält sich alsdann der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5.

190. Mengt man die Hippursäure mit einem Ueberschufs von Kalkerde, und erhitzt sie damit allmählig bis zur vollständigen Zersetzung, so bleibt kohlensaure Kalkerde, welcher weder Kohle noch Cyancalcium beigemengt ist, zurück, Benzin und Ammoniak kann man in der Vorlage verdichten, und ein Gasgemenge geht über; das Benzin ist jedoch nicht so rein, als wenn man Benzoësäure mit Kalkerde destillirt. Mit Braunstein und Schwefelsäure gelinde erwärmt, giebt sie, indem sie Sauerstoff aufnimmt, Kohlensäure, Ammoniak und Benzoësäure. Kocht man sie mit Bleisuperoxyd, so entwickelt sich Kohlensäure, und die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Diese Krystalle sind Benzamid. Aus der Analyse und aus dieser Zersetzung folgt, dafs die Hippursäure aus Benzamid, $14C\,7\bar{H}\bar{N}\,2O$, und einer Säure besteht, die durch Bleisuperoxyd zersetzt wird. Verhält sich die Hippursäure zum Benzamid, wie die Benzoësalpetersäure zur Benzoësäure (p. 160.), so mufs diese Säure aus $4C\,3\bar{H}\,5O$ bestehen, also Aepfel- oder Citronensäure, oder wenn ein Atom Wasser sich nicht ausgeschieden hat, $4C\,2\bar{H}\,4O$, also Fumarsäure oder eine damit gleich zusammengesetzte Säure sein.

Salze.

Die Hippursäure verbindet sich mit Kali in zwei verschiedenen Verhältnissen. Das saure Ammoniaksalz erhält man in bestimmbaren Krystallen, das Baryt, Stron-

Benzensulfür. Körper, Benzensulfür aus, der in Weingeist und Wasser unlöslich ist, bei 91°—95° schmilzt und nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt. Er besteht aus 14C6H2S.

Unterwirft man das Benzensulfür der Destillation, so entwickelt sich zuerst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff und dann erhält man 2 andere Verbindungen, wovon die flüchtigere, das Stilben, 14C6H, durch Auflösen in Weingeist, worin die zweite unlöslich ist, und Verdampfen desselben, in bestimmbaren Krystallen erhalten werden kann. Es kocht bei 292° und 1 Maafs desselben besteht aus 7M. Kohlenstoffgas und 6 Maafs Wasserstoffgas. Mit Chromsäure giebt es Bittermandelöl, mit Brom, mit Chlor, mit Salpetersäure liefert es interessante Verbindungen, aus deren Zusammensetzung jedoch hervorgeht, dafs es nicht als das Radical, welches man mit Sauerstoff verbunden im Bittermandelöl annehmen könnte, anzusehen ist.

Stilben.

Da die vielen Produkte, welche man durch Einwirkung des Ammoniaks und Schwefelswasserstoff-Ammoniaks auf das Bittermandelöl erhalten hat, theils mit dem reinen, theils mit dem rohen Oel dargestellt worden sind, und sogar bei reinem Bittermandelöl, wenn man es der Destillation unterworfen hat, die zu verschiedenen Zeiten übergegangenen und zurückbleibenden Mengen verschiedene Produkte gegeben haben, da ferner nach der Concentration der Flüssigkeit, der Temperatur, oder Gegenwart von Weingeist diese Produkte noch verschiedenartiger erhalten wurden und wiederum andre Produkte durch trockne Destillation, wobei sehr verschiedene, nicht immer genau zu bestimmende Umstände eintreten, gewonnen worden sind, so kann man die Gewinnung vieler derselben nicht mit Sicherheit im Voraus bestimmen, ja bei dem angegebenen Verfahren andre und neue Produkte erhalten, so dafs die Darstellung und Beschreibung derselben mehr in ein Repertorium als in ein Lehrbuch der Chemie gehört.

193. Benzoïn, 14C6H2O. Wenn man rohes Bittermandelöl mit einer gesättigten Auflösung von Kali in Alkohol versetzt, so erstarrt bei einem grofsen Gehalt von Cyanwasserstoff (Blausäure, 2CHN) nach einigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; ist zu viel Cyanwasserstoff vorhanden, so wird die Masse braun und nachher käseartig. Durch einen vorläufigen Versuch überzeugt man sich davon, und setzt dann so viel reines Bittermandelöl zu, bis man das rechte Verhältnifs getroffen hat. Die Krystalle löst man in Weingeist auf, und erhält sie rein, wenn man sie daraus krystallisiren läfst. Es hat weder Geruch, noch Geschmack. Bei 120° schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt kocht es, und destillirt unverändert über. In kaltem Wasser ist es gar nicht, in kochendem wenig, in Alkohol in gröfserer Menge löslich. Es wird weder von heifser verdünnter Salpetersäure, noch von einer kochenden Auflösung von Kali zersetzt. In Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe auf; wird die Auflösung erhitzt, so findet eine Zersetzung Statt. Durch Brom wird es wie das Bittermandelöl zersetzt, bildet aber eine vom Brombenzoyl verschiedene Verbindung, welche zwar durch Kochen mit Kaliauflösung Bromkalium giebt; aber die Säure, welche sich zugleich bildet, ist keine Benzoësäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Wasserstoff, und Benzoësäure bildet sich. Obgleich das Benzoïn, sowohl durch seine Eigenschaften, als durch sein Verhalten gegen andere Substanzen, ganz verschieden vom Bittermandelöl ist, so hat man dessen ungeachtet es genau wie das Bittermandelöl zusammengesetzt gefunden. Auf Erscheinungen ähnlicher Art werde ich späterhin bei verschiedenen Gelegenheiten, wieder zurückkommen.

Benzoïn.

Benzoïnamid. Uebergiefst man Benzoïn mit Ammoniak, so erhält man nach zwei Monaten ein in Aether, Alkohol und Wasser fast ganz unlösliches Pulver, das Benzoïnamid, welches beim Erhitzen schmilzt und un-

Benzoïnamid (Hydrobenzoïnamid).

verändert überdestillirt. Es besteht aus 42C18H2N, hat sich also gebildet, indem 3 Atome Benzoïn, 3.14C6H2O und 2 Atome Ammoniak, 2.N3H, sich zu diesem Körper und zu Wasser zersetzten.

Benzil.

194. Benzil. Uebergiefst man Benzoïn mit farbloser concentrirter Salpetersäure und erhitzt es damit, so schmilzt es, wird von der Salpetersäure aufgelöst und zersetzt, und Benzil, auf welches Salpetersäure nicht weiter einwirkt, bildet sich und sondert sich aus der Auflösung beim Erkalten aus. Leitet man über schmelzendes Benzoïn Chlor, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und man erhält dieselbe Verbindung. Das Benzil löst man in Alkohol auf. Aus der heifsen Auflösung sondert es sich durch Erkalten rein und in gut ausgebildeten Krystallen aus. Es ist geruch- und geschmacklos, schwach gelb gefärbt, in Alkohol und Aether löslich. Es schmilzt bei ungefähr 90°, löst sich in heifser Schwefelsäure auf, und wird durch Wasser daraus niedergeschlagen; durch eine kochende Auflösung von Kali in Wasser wird es nicht verändert. Es besteht aus 14C5H2O.

Benzilsäure.

Benzilsäure. Setzt man zum Benzoïn so lange eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol unter fortdauerndem Kochen hinzu, als noch eine blaue Farbe entsteht, welche jedoch gleich nachher verschwindet, so bildet sich eine Säure, Benzilsäure, die man, indem man das Kali mit Salzsäure sättigt, beim Erkalten der Auflösung, nachdem man eine kleine Menge Harz, welche sich zuerst abscheidet, durch Filtriren davon getrennt hat, in Krystallen erhält. Sie schmilzt bei 120°; stärker erhitzt, zersetzt sie sich, wobei Benzoësäure sich bildet. Sie besteht aus 28C12H6O und bildet sich also, indem mit 2 Atomen Benzil 2 Atome Wasser sich verbinden.

Chlorbenzin.

195. Chlorbenzin, 12C6H6Cl. Am bequemsten erhält man das Chlorbenzin, wenn man in eine grofse Flasche Benzin giefst und, während die Sonne darauf scheint, Chlor hineinleitet. Das Chlor wird sogleich un-

ter Wärmeentwickelung und Bildung von weifsen Dämpfen absorbirt; nach einiger Zeit sondert sich Chlorbenzin, welches in Benzin löslich ist, in Krystallen aus, und wenn man die Operation länger fortsetzt, wird alles Benzin in Chlorbenzin umgeändert. In Wasser ist das Chlorbenzin unlöslich, in Alkohol wenig, etwas mehr in Aether löslich. Läfst man die concentrirte Auflösung des Chlorbenzins in Aether an der Luft stehen, so sondert sich das Chlorbenzin in bestimmbaren Krystallen aus; bis 132° erhitzt, schmilzt es. Läfst man die flüssige Masse erkalten, so sinkt die Temperatur bis unter 125°, ehe sie anfängt fest zu werden, beim Erstarren steigt sie aber wieder bis 132°; bis 288° erhitzt, destillirt ein Theil davon unverändert über, ein andrer Theil zersetzt sich in Chlorwasserstoffsäure und Chlorbenzid. Koch- und Schmelzpunkt sind, dieser Zersetzung wegen, nicht sehr genau anzugeben, da das Chlorbenzin im Chlorbenzid sehr leicht löslich ist, und das Chlorbenzid bei 210° kocht. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzins wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt und, da in der Verbindung nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor enthalten war, das, was fehlte, als Chlor in Rechnung gebracht. Nach dieser Untersuchung besteht das Chlorbenzin aus gleichen Mafsen Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor, oder aus 1 Maafs Benzingas und 3 Maafs Chlor.

Chlorbenzid.

196. Das Chlorbenzid, 12C3H3Cl, erhält man in geringer Menge bei der Bildung des Chlorbenzins, welches man indefs leicht davon trennen kann, indem man es in Aether auflöst und das Chlorbenzin herauskrystallisiren läfst; in gröfserer Menge bei der Destillation desselben. Wenn man Chlorbenzin in einem langen Kolben so erhitzt, dafs das verflüchtigte Chlorbenzin sich im oberen Theile des Kolbens condensirt und wieder zurückfliefst, so kann man, indem sich Chlorwasserstoffsäure entwickelt, es fast ganz in Chlorbenzid zersetzen. Sehr leicht erhält man es jedoch, wenn man

Chlorbenzin mit einem Ueberschufs von Barythydrat oder Kalkerde mengt und der Destillation unterwirft; es bilden sich Wasser und ein Chlormetall, und Chlorbenzid geht über. Mit Baryterde oder Kalkerde destillirt, zersetzt sich das Chlorbenzid nicht weiter.

Das Chlorbenzid ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 1,457 specifischem Gewicht bei 7°. In Wasser ist es unlöslich, aber von Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. wird es sehr leicht aufgelöst. Von Säuren und Alkalien wird es nicht verändert; eben so wenig von Brom und Chlor. Es kocht bei 210°.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Chlorbenzids wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt; aufserdem wurde, da das Chlorbenzin, mit Barythydrat erhitzt, sich vollständig in Chlorbenzid, Wasser und Chlorbarium zersetzt, und keine anderen Producte dabei entstehen, das Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, um die Chlormenge zu bestimmen. Nach dieser Untersuchung war genau die Hälfte des Chlors und Wasserstoffs bei der Destillation mit Barythydrat aus dem Chlorbenzin ausgeschieden worden.

Das specifische Gewicht des Chlorbenzidgases wurde zu 6,37 gefunden. Nach diesen Untersuchungen ist

$$1 \text{ Maafs Chlorbenzid } 6{,}2666 = \begin{cases} 3 \text{ Maafs Kohlenstoffgas} = 2{,}4879 \\ 1\tfrac{1}{2} \text{ - Wasserstoffgas} = 0{,}1037 \\ 1\tfrac{1}{2} \text{ - Chlorgas} = 3{,}675. \end{cases}$$

Brombenzin und Brombenzid.

197. **Brombenzin und Brombenzid.** Brom verhält sich ganz so wie Chlor gegen Benzin. Bei der gewöhnlichen Temperatur und ohne Einwirkung der Sonne löst es sich in Benzin auf, und kann gröfstentheils durch Destillation unverändert wieder abgeschieden werden. Wenn das Sonnenlicht darauf einwirkt, bildet sich allmählig eine feste Verbindung, Brombenzin, 12C 6H 6Br, welche im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, jedoch weit weniger als Chlorbenzin. Erhitzt zerlegt sich diese Verbindung theilweise, indem eine flüssige Verbindung, das Brombenzid, 12C 3H 3Br, und

Bromwasserstoffsäure sich bilden, welche dabei gleichfalls theilweise zersetzt wird, wodurch Brom und Wasserstoff frei werden; mit Kalkerde oder Barythydrat erhält man dieselbe flüssige Verbindung, das Brombenzid. Es zeichnet sich durch einen sehr intensiven Geruch aus; mit Kalkerde destillirt, verändert es sich nicht weiter.

197a. Amygdalin. Man erhält es aus den bitteren Mandeln, worin es fertig gebildet vorkömmt. Das fette Oel entfernt man daraus durch wiederholtes Stofsen und Auspressen, und durch wiederholtes Ausziehen mit Aether. Den Rückstand digerirt man zwei Mal mit absolutem Alkohol, fast beim Kochpunkt desselben, und destillirt die Auflösung zum Theil ab. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Amygdalin in krystallinischen Schuppen fast vollständig aus, denn es ist bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr wenig in Alkohol löslich; die Schuppen enthalten Alkohol, welcher an der Luft verfliegt. In Wasser ist es leicht löslich und aus der wässerigen Auflösung erhält man es beim Verdampfen derselben in gröfseren Krystallen, welche 6 Atome Wasser enthalten. Erhitzt, wird es zersetzt. Nach der Analyse mit Kupferoxyd besteht das Amygdalin aus 40C27HN22O. Mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, giebt es Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Bittermandelöl; mit übermangansaurem Kali, cyansaures und benzoësaures Kali. Löst man 1 Theil Amygdalin in 10 Theilen Wasser, und setzt eine Emulsion von süfsen Mandeln hinzu, so bildet sich sogleich Cyanwasserstoff und Bittermandelöl. Die Substanz, welche dieses hervorbringt, und in den bitteren und süfsen Mandeln, so wie im Mohnsamen enthalten ist, hat man Synaptas genannt. Man erhält sie rein, wenn man süfse Mandeln, die durch Pressen vom fetten Oel befreit worden sind, mit Wasser auszieht, das aufgelöste Eiweifs durch Essigsäure, und das Gummi durch essigsaures Blei fällt, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Synaptas durch Alkohol fällt.

Amygdalin.

Synaptas.

Es ist gelblichweifs, getrocknet brüchig und glänzend, in kaltem Wasser leicht löslich; 1 Theil reicht hin, um die Zersetzung von 10 Theilen Amygdalin zu bewirken. Bei der Zersetzung bildet sich zugleich Zucker, und zwar in gröfserer Menge, als aus dem Amygdalin neben den anderen Produkten entstehen kann. Das Synaptas wirkt daher wahrscheinlich nicht allein als Contactsubstanz, dem Ferment ähnlich, sondern geht auch mit in die Verbindungen ein; bei 60° coagulirt es, und ist alsdann unwirksam. Das Amygdalin mufs man mit so viel Wasser versetzen, dafs das Bittermandelöl, welches gebildet wird, sich darin auflösen kann. Versetzt man daher die entölten bitteren Mandeln mit der gehörigen Menge Wasser, so bildet sich Cyanwasserstoff und Bittermandelöl; nimmt man zu wenig Wasser, so bleibt ein Theil Amygdalin unzersetzt zurück; zieht man sie mit Alkohol aus, worin das Amygdalin sich auflöst, so trennt man das Amygdalin vom Synaptas, welches darin unlöslich ist, und man kann dann, wenn man den Rückstand mit Wasser destillirt, kein Oel und keinen Cyanwasserstoff daraus erhalten. Dasselbe findet Statt, wenn man die entölten Mandeln in kochendes Wasser schüttet, wodurch das Synaptas coagulirt. Die Blätter des Kirschlorbeerbaums und die Rinde der Traubenkirsche, aus welchen man durch Destillation mit Wasser Blausäure und Bittermandelöl erhält, verhalten sich, was die Bildung dieser Substanzen anbetrifft, auf dieselbe Weise, wie die bitteren Mandeln, doch kann man die Substanz, welche mit dem Synaptas sich zersetzt, nicht krystallisirt erhalten; aber auch Amygdalin ändert sich in eine nicht krystallisirbare, klebrige Substanz durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen um.

bewirkt die Zersetzung des Amygdalins in Bittermandelöl, Blausäure u. s. w.

Amygdalinsäure.

198. Amygdalinsäure. Löst man Amygdalin in Barytwasser auf und kocht die Flüssigkeit so lange, als sich Ammoniak entwickelt, so ist in der Auflösung ein Barytsalz enthalten. Die Baryterde fällt man durch Schwefelsäure, und die Säure erhält man durch Verdampfen des Wassers; sie krystallisirt nicht, zerfliefst an der Luft,

und ist in Alkohol und Aether unlöslich. Ihre Salze sind in Wasser löslich. Die eingetrocknete Säure besteht aus $40C\,27\bar{H}\,25O$; bindet man sie an Baryterde, so wird ein Atom Wasser ausgeschieden. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt sie Bittermandelöl, Ameisensäure und Kohlensäure. Sie bildet sich, indem Amygdalin und Wasser sich zersetzen, $40C\,27\bar{H}\bar{N}\,22O$ und $3\bar{H}\,3O = 40C\,27\bar{H}\,25O$ und $\bar{N}\,3\bar{H}$.

Die Zersetzungen, welche beide Substanzen erleiden, zeigen offenbar, dafs sie in naher Beziehung zum Bittermandelöl stehen; aber weder aus der Zusammensetzung, noch aus der Zersetzung, welche sie erleiden, kann man auf die Art, wie dasselbe, oder ob überhaupt Benzin darin enthalten sein kann, mit Bestimmtheit schliefsen.

An diese Verbindungen lassen sich noch folgende interessante Körper anreihen, welche entweder wegen ihrer Zusammensetzung zu den Benzinverbindungen gehören, oder in naher Beziehung damit stehen, oder damit in der Art ihrer Zusammensetzung und in ihren Verbindungen eine grofse Aehnlichkeit zeigen.

Styrax.

199. Der **Styrax**. Aus dem Styrax, einem durch Schwelen gewonnenen Producte eines Baumes, *Styrax officinalis*, gewinnt man drei interessante Körper: das Styraxöl, die Zimmtsäure und das Styracin. Man destillirt 2 Theile Styrax mit $1\frac{1}{2}$ Theilen krystallisirtem kohlensauren Natron und 16 Theilen Wasser; auf dem übergegangenen Wasser schwimmt das Oel, in der zurückbleibenden Flüssigkeit ist zimmtsaures Natron aufgelöst, und in dem ungelösten Rückstand das Styracin enthalten.

Styraxöl, Styrol, Cinnamin.

199a. Das **Styraxöl, Styrol, Cinnamin**. Destillirt man das rohe Styraxöl vorsichtig, so geht ein Oel über, welches bei 143° kocht und von constantem Kochpunkt ist, und eine dickflüssige Substanz, welche beim Erkalten fest wird, bei erhöhter Temperatur sich zersetzt, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist: unreines Metastyrol, bleibt zurück.

Das Styraxöl hat ein spec. Gewicht von 0,925, löst

13*

sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether auf, im Wasser nur sehr wenig; mit Kalium in Berührung verändert es sich nicht, ist also sauerstofffrei und dem Gewichte nach genau so zusammengesetzt wie das Benzin.

Am ausgezeichnetsten ist das Verhalten dieses Körpers gegen das Brom; setzt man dieses ganz allmählig zu, indem man durch Erkalten jede Erwärmung verhindert, so entwickelt sich kein Bromwasserstoff und eine in Wasser unlösliche, krystallinische Verbindung bildet sich, die in Alkohol und Aether so leicht löslich ist, dafs sie durch Verdampfen daraus nicht in Krystallen erhalten werden kann. Sie besteht aus 16C8H2Br.

Läfst man Chlor auf das Oel einwirken, so ist es sehr schwer die Bildung von Chlorwasserstoff zu vermeiden: gelingt es, so erhält man eine flüssige Verbindung, die der Bromverbindung analog zusammengesetzt ist.

Von Salpetersäure wird es stark angegriffen, indem sich eine harzähnliche Masse bildet; wird diese mit Wasser destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches nach Nitrobenzid riecht und schmeckt, in der Kälte erstarrt, und aus der Auflösung in Alkohol in bestimmbaren Krystallen erhalten werden kann. Es besteht aus 16C7HN4O. Im Rückstand ist Benzoësäure und Benzoësalpetersäure enthalten.

Am deutlichsten geht aus der Zusammensetzung der Bromverbindung hervor, dafs 1 Atom dieses Oels aus 16C8H besteht, und die mit Salpetersäure erhaltene Verbindung ist daher dem Nitrobenzid analog zusammengesetzt, indem 1 Atom des Oels und 1 Atom Salpetersäure sich mit einander verbunden haben und 1 Atom Wasser ausgetreten ist.

Metastyrol.

199b. Metastyrol. Erhitzt man das Styraxöl in einem zugeschmolzenen Glase in einem Oelbade bis 200°, so ändert es sich schnell in einen festen, glasartigen Körper um; erst nach mehren Tagen geschieht dieses, wenn man es auf dieselbe Weise eingeschlossen in kochendem

Wasser erhitzt, und noch langsamer, der Sonne ausgesetzt. Beim Oeffnen des Glases ist es geruch- und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur hart und läfst sich schneiden, erwärmt erweicht es und läfst sich in Fäden ausziehen, in Alkohol und Wasser ist es unlöslich, in Aether sehr wenig löslich, quillt aber damit stark auf. In einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen geht es ohne Rückstand über, und ändert sich dabei wieder in das flüssige Oel um. Durch eine erhöhte Temperatur hat also bei diesem Körper dasselbe wie beim Schwefel Statt gefunden (s. §. 62.).

Das Metastyrol löst sich unter Zersetzung in rauchender Salpetersäure auf. Aus der Auflösung fällt Wasser eine weifse käsige Masse, die dem Nitrobenzid wahrscheinlich analog zusammengesetzt ist, aber zu schwer rein erhalten werden kann, als dafs man daraus eine Vermuthung über die Zusammensetzung des Metastyrols machen dürfte.

199 c. Wird Zimmtsäure mit Kalkhydrat der Destillation unterworfen, so geht eine gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Wird diese wiederum destillirt, so bleibt ein theerähnlicher Körper zurück, und eine ölartige Flüssigkeit geht über, welche wie Benzin riecht, aber bei einer niedrigen Temperatur nicht fest wird, auch keinen constanten Kochpunkt hat, so dafs bei fortgesetzter Destillation der Kochpunkt derselben steigt; sie besteht folglich aus einem Gemenge von mehreren Substanzen. Eine ähnliche Flüssigkeit bildet sich bei der Destillation von zimmtsaurem Kali. Von derselben Art sind auch die ölartigen Flüssigkeiten, welche man erhält, wenn man Zimmtöl oder Kampfer durch ein rothglühendes Rohr leitet, und die aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen.

Cinnamin.

Unterwirft man dagegen 1 Theil Zimmtsäure und 4 Theile Baryt, die man mit einander innig mengt, der Destillation, so bleibt kohlensaure Baryterde zurück und Cinnamin geht über. Es ist dem Benzin sehr ähnlich,

kocht bei 140°, verhält sich gegen Salpetersäure, Brom und Chlor wie Styraxöl, und ist, dem Gewichte nach, wie dieses und Benzin zusammengesetzt; im luftförmigen Zustande hat es ein spec. Gewicht von 3,55, woraus folgt, dafs 1 Maafs Cinnamingas aus 4 M. Kohlenstoff und 4 M. Wasserstoff besteht.

Bisher ist es noch nicht gelungen, durch eine erhöhte Temperatur das Cinnamin in den festen Zustand überzuführen, sonst stimmt es in allen seinen Eigenschaften mit dem Styraxöl überein, so dafs bei einem ganz reinen Oel auch dieses wohl noch gelingen wird.

Styracin.

200. Das Styracin. Die von der Destillation des Styrax zurückgebliebene Harzmasse kocht man mit 18 bis 20 Theilen Alkohol von 0,825 spec. Gewicht, filtrirt die Auflösung, und destillirt zwei Drittheile davon ab; beim Erkalten sondert sich alles Styracin mit etwas Harz ab, welches man durch Auspressen und Waschen mit kaltem Alkohol entfernt. Man löst darauf das Styracin in Aether, filtrirt die Auflösung, und erhält das Styracin beim Verdampfen derselben rein.

Es bildet kleine weifse Krystalle, ist in 3 Th. kochendem und 20 Th. kaltem Alkohol von 0,825 spec. Gewicht, in 5 Th. kaltem Aether löslich und in Wasser unlöslich; bei 50° schmilzt es. Wird es mit Salpetersäure destillirt, so geht Bittermandelöl über, und Zimmtsäure und ein harzähnlicher Körper sind im Rückstande enthalten. Destillirt man es mit einer concentrirten Natronauflösung, so bleibt im Rückstande zimmtsaures Natron und Harz. Mit den Wasserdämpfen geht ein flüchtiges Oel, Styracon, über, welches erst bei einer erhöhten Temperatur zu kochen anfängt, und dessen Kochpunkt bei fortgesetzter Destillation steigt; es ist also ein Gemenge von verschiedenen Oelen. Das Styracin besteht aus 24C 11H 2O.

Styracon.

Kocht man Styrax zu wiederholten Malen mit Wasser, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit schup-

pige Krystalle, welche durch kohlensaures Natron sich in Zimmtsäure, die sich mit dem Natron verbindet, und in Styracin zerlegen; so dafs also im Styrax zimmtsaures Styracin enthalten ist. Dieselbe Verbindung kann man auch direct darstellen.

201. Die Zimmtsäure. Die wässerige Flüssigkeit, worin das zimmtsaure Natron aufgelöst ist, versetzt man zuerst mit ein wenig Säure, wodurch etwas Harz, welches sich mit dem Natron verbunden hatte, ausgeschieden wird, und trennt dies darauf durch Filtration. Die Flüssigkeit fällt man dann vollständig mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in Spiritus auf, und erhält, wenn man die Flüssigkeit erkalten und den Alkohol verdampfen läfst, die Zimmtsäure in farblosen, bestimmbaren, grofsen Krystallen. Sie schmilzt bei 129°, kocht bei 290°, wobei sie sich etwas zersetzt, ist in heifsem Wasser viel löslicher als in kaltem, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die krystallisirte Säure besteht aus 18C8H4O.

Zimmtsäure.

Die zimmtsauren Salze stellt man durch Verbindung der Säure mit der Basis, oder durch Fällung von Salzen mit zimmtsauren Alkalien dar. Viele dieser Salze erhält man krystallinisch, wie das zimmtsaure Ammoniak, Kali, Natron, die zimmtsaure Baryterde, Strontianerde, Kalkerde u. s. w.; das Silberoxydsalz ist am unlöslichsten.

Unterwirft man Zimmtsäure mit einer gesättigten Chlorkalklösung der Destillation, so entweicht Kohlensäure, Wasser und ein ölartiger Körper gehen über und im Rückstande ist entweder nur Benzoësäure an Kalkerde gebunden enthalten, oder Säuren, die durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure entstehen (vergl. §. 181 b.).

202. Die Zimmtsalpetersäure. Setzt man zu concentrirter Salpetersäure, aus welcher man durch Kochen die salpetrichte Salpetersäure ausgetrieben hat, Zimmtsäure hinzu, so löst sich diese darin auf; nach

Zimmtsalpetersäure.

einigen Augenblicken findet eine Erwärmung der Flüssigkeit Statt, und eine krystallinische Verbindung scheidet sich aus. Die Temperaturentwickelung dauert so lange fort, als die Bildung und Ausscheidung dieser Verbindung Statt findet. Nimmt man auf 8 Theile Salpetersäure 1 Theil Zimmtsäure, so steigt die Temperatur des Gemenges ungefähr um 40°, und die Zimmtsalpetersäure bildet ein solches Haufwerk von Krystallen, dafs sie die übrige Flüssigkeit wie ein Schwamm einsaugt. Da sie fast ganz unlöslich in kaltem Wasser ist, so übergiefst man die Masse mit vielem Wasser, und wäscht sie aus bis alle Salpetersäure entfernt ist.

Die Zimmtsalpetersäure schmilzt bei ungefähr 270°; etwas stärker erhitzt, kocht sie und zersetzt sich, jedoch ohne Detonation. In kaltem Wasser ist sie fast ganz unlöslich, in warmem Wasser und in kaltem Alkohol nur sehr wenig, in kochendem Alkohol etwas mehr löslich. Durch ihr Verhalten gegen Alkohol kann man sie leicht von anderen ihr nahestehenden Säuren trennen. Sie ist bei 20° in 327 Theilen Alkohol löslich, während Zimmtsäure in 4,2, Benzoësäure in 1,96, und Benzoësalpetersäure in weniger als gleichen Theilen löslich ist. Mit wenigem Wasser gekocht, bildet sie damit nicht eine ölartige Flüssigkeit, welche unter der gesättigten kochenden Auflösung sich ansammelt, wie dieses mit der Benzoësäure und Benzoësalpetersäure der Fall ist. Die Form der Krystalle ist nicht bestimmbar; sie bestehen aus $18C\,7\bar{H}\,\bar{N}\,8O$, oder aus 1 Atom Zimmtsäure, $18C\,8\bar{H}\,4O$, und 1 Atom Salpetersäure, $\bar{N}\,5O$, weniger 1 Atom Wasser, $\bar{H}\,O$. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Kein Salz dieser Säure besitzt ausgezeichnete Eigenschaften. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz reagiren neutral und sind sehr leicht löslich in Wasser; ihre Form ist nicht zu bestimmen. An der Luft verändern sie sich nicht. Das Kalk- und Barytsalz ist sehr schwer löslich in Wasser, das Magnesiasalz ist etwas leichter löslich; die übrigen Salze sind alle sehr schwer

löslich. Das Kupfersalz wird durch Kochen mit Wasser zum Theil zersetzt. Das Silbersalz löst sich unverändert, aber nur sehr wenig in kochendem Wasser auf; es läſst sich, ohne daſs es sich zersetzt, bis 120° erhitzen. Bei dieser Temperatur getrocknet, besteht es aus AgO + 18C 6H N 7O. Durch die Verbindung mit der Basis ist also noch 1 Atom Wasser aus der Säure ausgeschieden. Rasch erhitzt, zersetzen sich die Salze mit schwacher Explosion. Das Silbersalz zersetzt sich, wenn man es sehr vorsichtig erhitzt, langsam; es scheint eine chemische Verbindung von Kohle und Silber zurückzubleiben.

Setzt man zu 8 Theilen Salpetersäure mehr als 1 Theil Zimmtsäure, so findet eine stärkere Wärmeentwickelung Statt; steigt die Temperatur der Masse höher als 60°, so tritt eine Zersetzung der Salpetersäure und damit auch die, der Zimmtsalpetersäure ein. Die feste Masse wird flüssig, und wenn man sie dann mit Wasser versetzt, so findet man nur noch wenig Zimmtsalpetersäure darin; läſst man die Einwirkung der Salpetersäure längere Zeit andauern, so bildet sich Benzoësalpetersäure und eine Säure, welche bei einer noch niedrigeren Temperatur flüssig bleibt. Destillirt man Zimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure, so geht Bittermandelöl über; kocht man Zimmtsäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, so bildet sich Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd. Man kann dadurch Zimmtsäure von Benzoësäure unterscheiden; viel sicherer und genauer unterscheidet man sie jedoch, wenn man sie in concentrirte Salpetersäure einträgt, nämlich durch die Bildung von Zimmtsalpetersäure.

Zimmtöl.

203. Das Zimmtöl. Sowohl das javanische, ceylonische und chinesische Zimmtöl, als das Oel der Cassiablüthen (Cassiaöl), sind gleich zusammengesetzt, obgleich sie durch Geruch und Farbe, welches vielleicht von einer geringen Beimengung herrührt, von einander verschieden sind; sie bestehen aus 20C 11H 2O. Man erhält sie, indem man Zimmt oder Cassiablüthen mit Was-

ser, worin man, um den Kochpunkt zu erhöhen, Kochsalz aufgelöst hat, destillirt. Zimmtöl, längere Zeit der Luft ausgesetzt, ändert sich, indem es Sauerstoff absorbirt, in zwei Harze, wovon das eine, welches aus 30C15H4O besteht, in kaltem Alkohol, das andere, welches aus 12C5HO besteht und zimmtfarben ist, in heifsem Alkohol löslich ist, in ein flüchtiges Oel, Cimmol, welches aus 18C8H2O besteht, und in Zimmtsäure um. Dieselben Verbindungen bilden sich in der Zimmtrinde, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, also auch schon, wenn sie noch am Baume sitzt; so dafs in der Pflanze zuerst wahrscheinlich nur Zimmtöl vorhanden ist.

In einer Kaliauflösung löst es sich unverändert auf; ist sie verdünnt, so scheidet Schwefelsäure es unverändert ab; ist sie concentrirt, so wird sie braun gefärbt und Schwefelsäure scheidet Bittermandelöl ab; wird sie damit destillirt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, Kohle scheidet sich aus, Bittermandelöl und Zimmtöl gehen über, und benzoësaures Kali bleibt zurück. Leitet man Chlorwasserstoffgas zu Zimmtöl, so bilden sich, indem Wasser sich ausscheidet, zwei Harze und ein flüchtiges Oel. Mit Schwefelsäure ändert sich das Zimmtöl, unter Bildung von Wasser, gleichfalls in zwei Harze um, wovon das eine, 30C15H2O, in Alkohol löslich, das andere, 30C15HO, in Alkohol unlöslich ist. Tröpfelt man Zimmtöl in Salpetersäure, so bildet sich eine krystallinische Masse, welche man durch Pressen zwischen Papier und Trocknen im luftleeren Raume rein erhalten kann; in das Papier zieht sich ein rother Körper. Die Krystalle bestehen aus 18C9HN8O. In Alkohol lösen sie sich unverändert auf; mit Wasser zersetzen sie sich, ein flüchtiges Oel scheidet sich aus, das man durch Destillation rein erhalten kann, und mit Salpetersäure sich, ohne den rothen Körper zu bilden, zu der krystallinischen Masse wieder verbindet. Es besteht aus 18C8H2O, oxydirt sich rasch an der Luft zu Zimmtsäure, ohne Harze zu bilden, und ist dasselbe Oel, welches sich bildet, wenn Zimmtöl der

Cimmol.

Luft ausgesetzt wird, also Cimmol. Durch kochende Salpetersäure wird das Zimmtöl in Bittermandelöl und Benzoësalpetersäure umgeändert. Ammoniakgas wird von Zimmtöl absorbirt, welches dadurch in ein Harz und ein flüchtiges Oel zersetzt wird.

Leitet man zum Zimmtöl so lange Chlor, als sich Chlorwasserstoff bildet, so erhält man eine weifse Verbindung, $18C\,4H\,4Cl\,2O$, welche sich unverändert sublimiren läfst.

Setzt man zu 8 Pfund Zimmtwasser von 0° 40 Gran Jod und 4 Unzen Jodkalium in Wasser gelöst, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der sehr bald krystallinisch wird, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und durch Verdampfen daraus in Prismen von broncegelber Farbe und starkem Glanz erhalten werden kann. Durch Wasser, so wie durch eine erhöhte Temperatur wird er zersetzt, schmilzt aber vor der Zerlegung. Er besteht aus 3 At. Cimmol, 3 At. Jod und 1 At. Jodkalium.

Hydrocinnamid.

203a. Hydrocinnamid. Leitet man zu Cimmol Ammoniakgas, so verdickt es sich; löst man das Produkt in ein erwärmtes Gemenge von Aether und Weingeist auf, so scheiden sich beim Erkalten bestimmbare Krystalle aus, die in Wasser unlöslich, farb- und geruchlos sind, durch eine erhöhte Temperatur sich zersetzen und auf die Salzsäure und Kali ohne Einwirkung sind. Es besteht aus $54C\,24H\,2N$, ist also dem Hydrobenzamid analog zusammengesetzt.

Cinnameïn,

204. Cinnameïn, Peruvin. Setzt man zu einer Auflösung von Perubalsam in Alkohol eine alkoholische Auflösung von Kali, so scheidet sich ein harzähnlicher Körper aus, und zimmtsaures Kali und Cinnameïn bleiben gelöst. Aus dieser Auflösung scheidet Wasser das Cinnameïn ab, während das zimmtsaure Kali gelöst bleibt. Aus dem Cinnameïn scheidet sich zuweilen bei einer niedrigen Temperatur ein krystallinischer Körper, das Meta-

cinnameïn, aus, welches in schwachem Alkohol weniger löslich ist, als das Cinnameïn.

Das Cinnameïn ist ölartig, schwerer als Wasser, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; bei 305° kocht es, wird aber dabei zum Theil zersetzt. Es besteht aus 14C 7H 2O. Mit einer concentrirten Kaliauflösung übergossen, verdickt es sich, Wasser zieht aus der festgewordenen Masse zimmtsaures Kali aus, und ein ölartiger Körper, Peruvin, scheidet sich aus; dieser ist leichter als Wasser, und darin nur sehr wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Er ist flüchtiger als das Cinnameïn und besteht aus 18C 12H 2O. Wird Cinnameïn mit einer concentrirten Kaliauflösung erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, zimmtsaures Kali bildet sich, aber nur sehr wenig Peruvin. Das Peruvin wird, wenn es aus dem Cinnameïn ausgeschieden ist, durch Kali nicht in Zimmtsäure umgeändert. Erwärmtes Cinnameïn absorbirt Chlor und verdickt sich damit; die Destillationsproducte der gebildeten Verbindung enthalten Chlorbenzoyl. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cinnameïn, und durch Versetzen der entstandenen Verbindung mit Wasser, erhält man einen harzartigen Körper, welcher dadurch gebildet wird, dafs es Wasser aufgenommen hat. Cinnameïn giebt mit Salpetersäure und braunem Bleioxyd einen harzartigen Körper und Bittermandelöl.

Peruvin.

Metacinnameïn.

Das Metazinnameïn ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es besteht aus 18C 8H 2O, und giebt mit Kali, indem Wasserstoffgas sich entwickelt, zimmtsaures Kali. An der Luft geht es gleichfalls in Zimmtsäure über; daher findet man es bald in dem Balsam, bald nicht.

Perubalsam.

Der Perubalsam fliefst aus der Rinde eines in Mexiko, Peru u. s. w. wachsenden Baumes, *Myroxylon peruiferum*, freiwillig oder aus Einschnitten aus; frisch ist er ziemlich leichtflüssig, wird aber mit der Zeit fest, indem das Harz desselben sich vermehrt, und zwar dadurch, dafs

das Cimmameïn Wasser aufnimmt. Dieses Harz ist so zusammengesetzt wie das durch Einwirkung von Schwefelsäure erzeugte; zuerst bildet sich ein Harz, welches weniger Wasser enthält und noch klebrig ist.

Tolubalsam.

Den Tolubalsam erhält man durch Einschnitte in *Myrospermum toluiferum*, einen in Südamerika wachsenden Baum. Frisch ist er zähflüssig; seine Verharzung geht aber noch rascher vor sich als die des Perubalsams.

Durch Destillation mit Wasser erhält man daraus eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs, 24C 18H. Seine übrigen Bestandtheile sind Zimmtsäure, Cinnameïn und zwei Harze, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Das leicht in Alkohol lösliche Harz liefert, der trocknen Destillation unterworfen, Benzoësäure, Toluin (Benzoën, 14C8H) und Benzoëäther. Das Toluin trennt man vom Benzoëäther durch Destillation; es kocht bei 108° und bildet eine grofse Reihe von Verbindungen, die denen des Benzins analog zusammengesetzt sind.

Allgemeine Betrachtungen über die Benzinverbindungen.

205. Diese zahlreichen Verbindungen stehen entweder in directer Beziehung zum Benzin, oder in indirecter, indem aus ihnen entweder Bittermandelöl, oder Benzoësäure dargestellt werden kann. Sie sind so vollständig als möglich angeführt worden, wenn auch Manches davon jetzt noch mehr in ein Handbuch, als in ein Lehrbuch gehört, um zu zeigen, wie weit Untersuchungen solcher Verbindungen ausgedehnt sind, wie sie mit der organischen Natur in Verbindung stehen, und weil mit diesem Gegenstande die Chemiker sich in neuerer Zeit viel beschäftigt haben und auch noch jetzt so beschäftigt sind, dafs nicht allein fortdauernd neue Verbindungen dieser Art entdeckt werden, sondern auch der Zusammenhang der einzelnen Verbindungen und dieser Gruppe mit anderen Gruppen mehr und mehr nachgewiesen wird. In dieser letzten Hinsicht haben die Benzinverbindungen die Norm (den Typus) für einen grofsen Theil von chemischen Verbindungen gegeben, denn so wie durch Einwirkung von Salpeter-

säure $N5O$ auf Benzin $12C6H$, Nitrobenzid $12C5HN4O$, gebildet wird, so geben viele andere Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure auf dieselbe Weise behandelt, Verbindungen die analog zusammengesetzt sind, und wie die Ansicht über die Art und Weise, wie die Elemente darin verbunden sind, auch verschieden sein mag, stets sind die Verbindungen nach diesem Gesetz zusammengesetzt.

Ich werde hier jetzt nur die allgemeinen Resultate anführen, zu welchen die Untersuchungen derjenigen Verbindungen, von deren Zusammensetzung man zu einer richtigen und klaren Vorstellung gelangt ist, geführt haben.

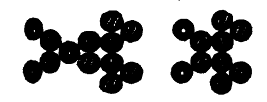
Wie viele Atome Wasserstoff und Kohlenstoff enthält 1 Atom Benzin?

206. So wie in den neutralen schwefelsauren Salzen, z. B. im schwefelsauren Silberoxyd, $AgOSO^3$ 1 Atom Schwefelsäure mit 1 Atom Basis verbunden ist, so verbindet sich nach der atomistischen Theorie, um die indifferente (neutrale) Verbindung, z. B. das Sulfobenzid, zu bilden, 1 Atom Schwefelsäure, $S3O$, mit 1 Atom Benzin, welches demnach aus 12 Atomen Kohlenstoff, $12C$, und 6 Doppelatomen Wasserstoff, $6H$, besteht; dasselbe Verhältnifs findet auch bei den übrigen indifferenten Benzinverbindungen Statt. Da in 4 Maafs Benzingas 12 Maafs Kohlenstoffgas und 12 Maafs Wasserstoffgas enthalten sind und ein Atom Benzin aus 12 Atomen Kohlenstoff und 12 Atomen oder 6 Doppelatomen Wasserstoff besteht, so verhält sich die Anzahl der Atome Benzin- und Wasserstoffgas in gleichen Maafsen derselben wie 1:4. Fast alle Kohlenwasserstoffarten verhalten sich, was dieses Verhältnifs anbetrifft, wie das Benzin.

Zusammengesetzte Atome durch Ausscheiden von Wasser u.s.w. gebildet.

207. Bei einer chemischen Verbindung legen sich die Atome der Substanzen, welche sich vereinigen, neben einander; 1 Atom Benzin also neben 1 Atom Schwefelsäure. 1 Atom Sauerstoff der Schwefelsäure wird demnach näher, als die andern, an 1 Doppelatom Wasserstoff liegen. Die gebildete Verbindung enthält 1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff weniger, als die Substanzen vor der Verbindung. Die einfachste Annahme ist, dafs an der Berührungsstelle sich 1 Atom Sauerstoff

mit 1 Doppelatom Wasserstoff verbunden und ausgeschieden hat, wodurch 1 Atom einer neuen Verbindung entsteht, in welcher die übrigen Atome ihre frühere Lage gegen einander behalten haben; in der also nicht die gewöhnliche Verbindung von 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, die schweflichte Säure, enthalten ist, obgleich das Verhältniss des Sauerstoffs zum Schwefel dasselbe ist, denn durch die Lage der Atome ist sie davon verschieden. Dasselbe würde von einer Verbindung von 12 Atomen Kohlenstoff und 5 Doppelatomen Wasserstoff gelten, wenn solche dargestellt worden wäre. Man kann sich dieses leicht versinnlichen, wenn man diese Vorstellung auf das Oxamid anwendet, welches gebildet wird, indem 1 Atom Ammoniak, das aus 1 Doppelatom Stickstoff, N, und 3 Doppelatomen Wasserstoff, 3H, und 1 Atom Oxalsäure, das aus 2 Atomen Kohlenstoff, 2C, und 3 Atomen Sauerstoff, 3O, besteht, sich zusammenlegen, und das Doppelatom Wasserstoff und das Atom Sauerstoff, welche einander zunächst liegen, sich als Wasser ausscheiden.



Mag man sich die Lage der Atome von Ammoniak und Oxalsäure gegen einander auf diese oder auf eine andere Weise denken, so wird vom atomistischen Standpunkte aus stets das Bild diesem ähnlich sein. Man sieht daraus deutlich, daſs die 2 Atome Kohlenstoff und die 2 Atome Sauerstoff nicht zu Kohlenoxyd verbunden darin enthalten sind; denn in diesem ist 1 Atom Kohlenstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden; auch würden wir bei einem Doppelatom Kohlenoxyd, welches übrigens in anderen Verbindungen gar nicht vorkömmt, uns die Lage der Atome anders denken müssen. In dem Oxamid ist die Lage der 2 Atome Kohlenstoff und Sauerstoff bedingt durch die nebenliegenden Atome von Stickstoff und Wasserstoff; würde man diese wegnehmen, so würden sie als selbstständige Verbindung sich nicht erhalten können. Es ist daher auch noch nicht gelungen, aus den Substanzen, welche durch Ausschei-

dung eines Atoms Wasser oder einer anderen Wasserstoffverbindung gebildet worden sind, einen Körper, welcher durch Austreten des Wasserstoffs oder Sauerstoffs entstanden ist, isolirt darzustellen; eine Verbindung z. B. von 2 Atomen Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff, oder von 2 Atomen Stickstoff mit 4 Atomen Wasserstoff, von 12 Atomen Kohlenstoff mit 10 Atomen Wasserstoff, oder von 4 Atomen Sauerstoff mit 2 Atomen Stickstoff hat man noch nicht dargestellt. Das Nitrobenzid ist, da weder die eine, noch die andere Verbindung existirt, der beste Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellungsart. Behandelt man solche Verbindungen mit starken Basen oder Säuren, so gelingt es bei einigen, indem Wasser zersetzt wird, die beiden Substanzen, woraus sie entstanden sind, wieder zu erhalten. Sehr häufig findet jedoch eine Zersetzung Statt, indem sich die Elemente zu neuen Verbindungen vereinigen; so erhält man, wenn man einige Verbindungen, welche aus Schwefelsäure und einem andern Körper entstanden sind, z. B. die Benzoëschwefelsäure, mit Kali erhitzt und die Temperatur nicht zu hoch steigert, schwefelichtsaures Kali. Dieses rührt aber davon her, dafs wenn ein benzoëschwefelsaures Salz bis zur Zersetzung erhitzt wird, schwefelichte Säure sich entwickelt. Ist nun eine Basis gegenwärtig, so verbindet sich diese mit der schwefelichten Säure, so wie sie frei wird; diese ist also nicht in der Verbindung als solche enthalten, sondern bildet sich erst bei der Zersetzung derselben durch die hohe Temperatur, wobei auch der andere Theil der Verbindung zersetzt wird.

Verbindet sich Salpetersäure mit der Benzoësäure oder Zimmtsäure, so tritt 1 Atom Wasser aus. Verbindet sich die Benzoësalpetersäure oder Zimmtsalpetersäure mit Basen, so scheidet sich noch 1 Atom Wasser aus. Wasser verhält sich gegen Säuren wie eine Basis, und es wäre demnach wohl möglich, dafs in den beiden Säuren 1 Atom Wasser als Basis enthalten wäre; dann hat man sich zu denken, dafs, indem 1 Atom Zimmt-

säure sich an 1 Atom Salpetersäure legt, an den Berührungspunkten, wie beim Oxamid, sich 1 Atom Wasser ausscheidet, und daſs 1 Atom der neugebildeten Säure sich an 1 Atom Wasser legt, an dessen Stelle andere Basen treten können. Da es manche Säuren giebt, die man nicht mit Wasser verbunden erhält, auch wenn man sie aus einer wässerigen Auflösung krystallisiren läſst, z. B. die Jodsäure, so ist für diese Säuren diese Annahme nicht durchaus nothwendig. Bei den Säuren dagegen, welche aus einem Kohlenwasserstoff und Sauerstoff bestehen, z. B. der Essigsäure, ist sie sehr wahrscheinlich.

Säuren, welche sich mit 2 Atomen Basis verbinden.

208. Das neutral reagirende benzoëschwefelsaure Barytsalz ist unstreitig auch als das neutrale anzusehen. Da nun 1 Atom Benzoëschwefelsäure durch Verbindung von 1 Atom Benzoësäure und 2 Atomen Schwefelsäure gebildet wird, und 1 Atom der neuen Säure sich mit 2 Atomen Basis verbindet, um das neutrale Salz, 2.Ba O + 14C 4H 2S 8O, zu bilden, so folgt hieraus, daſs es Säuren giebt, die 2 Atome Basis zu ihrer Sättigung bedürfen. Die Stearinsäure, die Paraphosphorsäure, die Weinsteinsäure, Citronensäure u. s. w. gehören hierher. Die Benzoëschwefelsäure ist von besonderer Wichtigkeit für die Theorie der Zusammensetzung dieser vegetabilischen Säuren, indem z. B. die Weinsteinsäure höchst wahrscheinlich aus einer Verbindung von 2 Atomen Oxalsäure mit einem Atom Essigsäure besteht, also ganz der Benzoëschwefelsäure analog zusammengesetzt ist. Auf dieselbe Weise verbindet sich 1 Atom Eisenoxyd mit 3 Atomen Säure zu einem neutralen Salze, z. B. mit Schwefelsäure zu 2Fe 3O + 3.S 3O.

Viele organische Verbindungen sind wie die Benzinverbindungen zusammengesetzt.

209. Die Benzoësäure kann aus der Benzoësalpetersäure und der Benzoëschwefelsäure durch Kochen mit starken Alkalien nicht wieder abgeschieden werden. Durch Analyse kann man nicht nachweisen, daſs diese Säuren aus Benzoësäure und Salpetersäure oder Schwefelsäure gebildet sind. Bei vielen Verbindungen, die in den Pflan-

zen und Thieren vorkommen, oder durch Zersetzung dieser Verbindungen gebildet werden, kann durch die Analyse die Art der Zusammensetzung nicht nachgewiesen werden. Analog zusammengesetzte Körper können zu Schlüssen auf die Zusammensetzung derselben führen. Die Mandelsäure (Bittermandelölameisensäure) z. B. führt, indem man sie mit der Benzinschwefelsäure vergleicht, darauf, dafs das Bittermandelöl dem Sulfobenzid analog, nämlich aus Ameisensäure und Benzin weniger 1 Atom Wasser zusammengesetzt ist, so dafs neben der Gruppe, von 12 Atomen Kohlenstoff und 5 Doppelatomen Wasserstoff die andere Gruppe von 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Doppelatom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff liegt; Chlorbenzoyl, Brombenzoyl u. s. w. bilden sich demnach, indem diese letztere Gruppe Zersetzungen erleidet. Beim Chlorbenzoyl wird also neben der ersten Gruppe, die in diesen Verbindungen unverändert bleibt, eine von 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Doppelatom Chlor und 2 Atomen Sauerstoff liegen.

Diese Abtheilung war besonders und viel früher herausgegeben worden, als die folgenden und jetzt vergriffen; ich habe mich nicht entschliefsen können, sie unverändert abdrucken zu lassen, um die noch vorräthigen Exemplare der übrigen Abtheilungen zu vervollständigen und es vorgezogen, die Entdeckungen und Untersuchungen, die seit der Herausgabe der ersten Abtheilung gemacht worden sind, vollständig aufzunehmen und die eingeschalteten Blätter besonders zu paginiren.

Berlin, den 20. October 1847.

Der Verfasser.

Die Alkohole.

Die Alkohole.

216. Der Weinalkohol (der Alkohol), der Holzalkohol (der Holzgeist), der Fuselalkohol (das Fuselöl), der Wallrathalkohol (das Aethal) bilden mit den Verbindungen, die sie eingehen, oder die daraus gebildet werden, oder damit in unmittelbarem Zusammenhange stehen, vier Gruppen; zu jeder derselben gehört eine Anzahl von Substanzen, die durch ihre Zusammensetzung, durch die Art, wie sie sich bilden und aus dem Alkohol entstanden, und wie die Bestandtheile darin mit einander verbunden sind, mit denen der drei andern Gruppen die gröſste Aehnlichkeit zeigen, und da man sie von einem allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte aus abhandeln kann, zusammengestellt werden müssen. Die wesentliche Eigenschaft der Alkohole ist, mit Säuren zwei Reihen von Verbindungen zu bilden, welche man Aetherarten nennt; die eine ist neutral und den gewöhnlichen neutralen Salzen, besonders den Ammoniaksalzen, ähnlich zusammengesetzt; die andere besteht aus der neutralen Aetherart und der Säure derselben. Die neutralen bilden sich, indem die Säure sich mit dem Alkohol verbindet, und 1 Atom Wasser sich ausscheidet, und so wie bei den neutralen Salzen 1 Atom Säure sich mit 1 Atom Basis, so verbindet sich 1 Atom Säure mit 1 Atom Alkohol, woraus man die Zusammensetzung von 1 Atom Alkohol bestimmen kann. Beim Weinalkohol verbindet sich 1 Atom Säure mit 4C12H2O, welches also gleich 1 Atom Alkohol ist; und in der Verbindung ist, da 1 Atom Wasser, 2H1O, sich ausscheidet, 4C10H1O enthalten, welches dem Oxyde in den Salzen entspricht. Die Bildung dieser Verbindungen findet nicht, wie bei den gewöhnlichen Salzen, unmittelbar Statt, sondern, mit wenig Ausnahmen, nur vermittelst Contactsubstanzen; auch bei der Zerlegung derselben treten besondere Umstände ein, wodurch sie sich wesentlich von den gewöhnlichen Salzen

unterscheiden. Bei einigen Alkoholarten kann man eine so zusammengesetzte Verbindung isolirt darstellen; man nennt sie den Aether des Alkohols, sie ist aber nicht als solche in den Aetherarten enthalten, sondern durch die Art der Verbindung der Elemente von der darin enthaltenen verschieden. Aus drei Alkoholarten gelingt es Kohlenwasserstoffarten darzustellen, indem 2 Atome Wasser aus dem Alkohol ausgeschieden werden; sie enthalten auf 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff, und von dieser Zersetzung ausgehend, kann man die Alkohole als aus 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs und 2 Atomen Wasser zusammengesetzt ansehen. 1 Atom des Kohlenwasserstoffs des Weinalkohols, 4C 12H 2O, besteht danach aus 4C 8H, des Fuselalkohols, 10C 24H 2O, aus 10C 20H, und des Wallrathalkohols, 32C 68H 2O, aus 32C 64H.

Eine andere wesentliche Eigenschaft der Alkohole ist, sich mit Sauerstoff zu Säuren zu verbinden; 1 Atom Alkohol verbindet sich mit 4 Atomen Sauerstoff, und 2 Atome Wasser werden ausgeschieden. Man kann deswegen annehmen, dafs die Säure aus 1 Atom des Kohlenwasserstoffs des Alkohols und 4 Atomen Sauerstoff bestehe. Verbindet die Säure sich mit Basen, so wird noch 1 Atom Wasser ausgeschieden; 1 Atom Weinalkohol, 4C 12H 2O, verbindet sich mit 4 Atomen Sauerstoff zu 1 Atom Essigsäure, 4C 8H 4O, welche z. B. mit Kali zu 1 Atom essigsaurem Kali, $\dot{K}$ 4C 6H 3O, sich verbindet. Werden die Alkohole mit Kalihydrat *) erhitzt, so bildet sich dieselbe Säure, indem Wasserstoffgas sich entwickelt. Die Alkohole, und die zu ihren Gruppen gehörenden Substanzen, verbinden sich mit dem Chlor auf eine solche Weise, dafs 1 Doppelatom Chlor, 2Cl, und 1 Doppelatom Wasserstoff, 2H, sich als Chlorwasserstoff ausscheiden, und in die Stelle

*) Da das Kalihydrat die gläsernen Gefäfse, worin man die Einwirkung am besten studiren kann, zu stark angreift, so wendet man ein Gemenge von gleichen Theilen Kalihydrat und Kalkerde an, welche man bis zum Glühen erhitzt hat.

des Doppelatoms Wasserstoff ein Doppelatom Chlor tritt. Brom und Jod verhalten sich ähnlich wie Chlor, doch sind ihre Verbindungen minder zahlreich und weniger studirt. Nimmt man die Eigenschaft, Aetherarten zu bilden, als den wesentlichen Charakter eines Alkohols an, so gehört auch das Glycerin (Oelsüfs) zu den Alkoholen; auf jeden Fall ist es für das Studium desselben, so wie für das des Essiggeistes, sehr erleichternd, wenn man sie mit den Alkoholarten abhandelt. Mit Bestimmtheit darf man erwarten, dafs noch mehrere Substanzen, die zu den Alkoholen gehören, entdeckt werden, welches um so gröfsern Werth haben wird, da man dadurch viele Verbindungen, welche jetzt vereinzelt stehen, in einen wissenschaftlichen Verband bringen kann.

Bei jeder Gruppe wird zuerst der Kohlenwasserstoff des Alkohols, dann der Alkohol selbst, dann die Aetherarten desselben, darauf der Aether, und dann die Säure und die Oxyde der Gruppe abgehandelt werden, und zuletzt die Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Chlor, Brom u. s. w. auf die Substanzen der Gruppen entstehen; beim Wein- und Holzalkohol werden die letzteren zusammen abgehandelt werden, weil bei diesen ein Uebergang aus der einen Gruppe in die andere Statt findet.

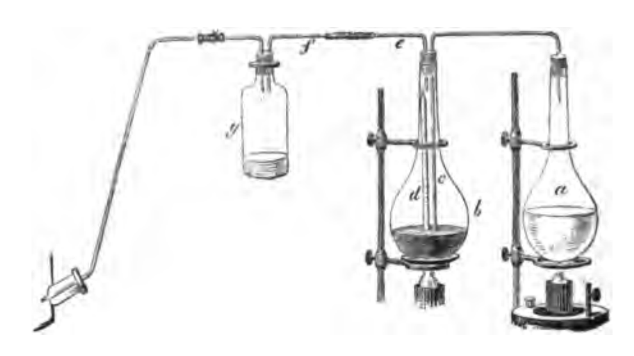
Gruppe des Weinalkohols.

Das Aetherin.

Darstellung des Aetherins, um die Theorie derselben zu studiren,

217. Das Aetheringas erhält man am leichtesten, wenn man Schwefelsäure bei einer Temperatur von 160° und etwas darüber auf Alkohol einwirken; läfst der Alkohol, 4C 12H 2O, zerfällt dabei in Aetheringas, 4C 8H, und Wasser, 4H 2O. Die Theorie der Darstellung desselben kann man am besten studiren, wenn man in einem Kolben *a* Alkohol bis zum Kochen erhitzt, so dafs die Dämpfe desselben in die Flüssigkeit des Kolbens *d* einströmen; diese besteht aus Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt hat, dafs sie bei 160° bis 165°

kocht. Auf 100 Theile englische Schwefelsäure nimmt man 30 Theile Wasser; man erhitzt sie bis einige Grad über 160°, und erhält sie bei dieser Temperatur während der Operation. Der Kolben steht in einem Sandbade. Nachdem zuerst ein Theil Wasser durch den Alkohol ausgetrieben worden ist, entwickelt sich aus allen Theilen



der Flüssigkeit das Aetheringas und Wassergas in Blasen, und zwar in dem Verhältnifs, wie das Alkoholgas einströmt und von der Flüssigkeit absorbirt wird; ein Theil Alkoholgas, welcher nicht mit der Flüssigkeit bei einem starken Einströmen der Dämpfe in Berührung gekommen ist, und das Wassergas verdichten sich in der Flasche *g*. Aether bildet sich nur sehr wenig, und ein saurer Körper fast gar nicht. Das Gas fängt man in einem Gasbehälter auf.

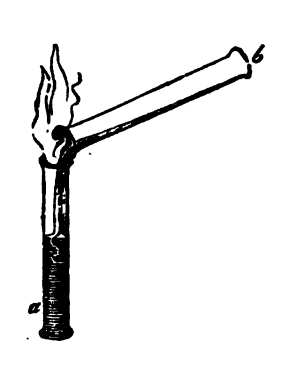
um es in gröfserer Quantität zu erhalten.

Um schnell und bequem Aetheringas darzustellen, wendet man blos den Kolben *d*, die Flasche *g* und das Entbindungsrohr an. In den Kolben giefst man ein Gemenge von 4 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Alkohol, und stellt ihn so weit in ein Sandbad, als die Flüssigkeit reicht. Man erhitzt das Gemenge allmählig, indem man sich insbesondere im Beginn vor dem Steigen desselben hüten mufs; später geht die Entwickelung ruhig vor sich, so dafs man über der Spirituslampe so viel Gas entwickeln kann, als in einen Gasbehälter hinein-

geht. Außer Aetheringas und Wasser erhält man bei dieser Darstellungsweise, indem ein Theil Alkohol und Schwefelsäure sich zersetzt, als Nebenproducte: schwefelichte Säure, Kohlensäure, schweres Weinöl, welches ganz, und Aether, welcher zum Theil mit dem Wasser in der Flasche *g* sich verdichtet, und einen schwarzen Rückstand (Thiomelansäure, 80C48H3S20O), welcher im Kolben zurückbleibt. Kleinere Quantitäten dieses Gases fängt man in Cylindern, größere in Gasbehältern auf *). Um es von anderen Substanzen, besonders von Aether zu reinigen, leitet man es zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, und dann durch eine Kaliauflösung, wozu man den Apparat *y* benutzt, welchen man bei der Analyse von kohlenstoffhaltigen Verbindungen anwendet (s. 153.). Auf die Bildung des Aetherins vermittelst Schwefelsäure und Alkohol werde ich bei der Theorie der Aetherbildung wieder zurückkommen.

Eigenschaften.

218. Beim Zutritt der Luft angezündet, brennt dieses Gas mit einer stark leuchtenden Flamme. Hat man das Gas in gläsernen Cylindern aufgefangen, so gießt man sogleich, nachdem man es entzündet hat, Wasser in den Cylinder, um das Gas heraus zu treiben; vor dem Gasbehälter zündet man es nach gewöhnlicher Weise an. Bei der atmosphärischen Luft wird ausführlicher gezeigt werden, daß bei den Verbrennungsprocessen, durch die wir uns Licht verschaf-



*) Mit dem Kohlenwasserstoffgas entwickelt sich zugleich, besonders wenn man mehr Alkohol angewendet hat, als ich angegeben habe, außer der schweflichten Säure noch Aether. Wenn man das Kohlenwasserstoffgas verbraucht hat, so bleibt der Aether größtentheils in dem Wasser, welches im Gasbehälter enthalten

fen, dieses Gas gebildet wird, und dafs das leuchtende Vermögen des sogenannten Gaslichtes gröfstentheils von der gröfseren Quantität, die es von dieser Gasart enthält, abhängig ist.

Durch stark glühende Röhren geleitet, wird dieses Gas in Kohle, die sich absetzt, und in Grubengas (2C u. 2C8H), und, wenn sie weifsglühen, in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt; dieselbe Zersetzung bewirkt der electrische Funke. Ein Maafs Kohlenwasserstoff giebt Kohle, die sich absetzt, und 2 Maafs Wasserstoffgas. Mengt man 2 Maafs Chlorgas und 1 Maafs Kohlenwasserstoffgas, und entzündet das Gemenge schnell, so verbinden sich Chlor und Wasserstoff mit einander, und die Kohle wird als ein dicker Rauch ausgeschieden. Wenn man 3 Maafs Sauerstoffgas mit 1 Maafs dieses Gases mischt, und das Gemenge verbrennen läfst, so erhält man 2 Maafs Kohlensäure und tropfbar-flüssiges Wasser. Zu dieser Verbrennung bedarf man einer besonderen Vorrichtung, weil, wenn das Gemenge sich auf einmal verbindet, die Explosion so heftig ist, dafs die stärksten Gefäfse, die man gewöhnlich zu solchen Versuchen anwendet, zertrümmert werden. Man mufs daher auch zu den gewöhnlichen Detonationsversuchen, welche man mit dieser Gasart anstellt, die Cylinder, ehe man das Gemenge entzündet, mit Tüchern umwickeln. Will man es mit atmosphärischer Luft detoniren lassen, so mufs man 1 Maafs der Gasart und 15 Maafs Luft anwenden. Aus diesen Zersetzungen folgt, dafs

Zusammensetzung.

$$1\text{ M. Aetheringas (sp. G. } 0{,}9814) = \begin{cases} 1\text{ M. Kohlenstoffgas } 0{,}8438 \\ 2\text{ M. Wasserstoffgas } 0{,}1376\ (2 . 0{,}0688). \end{cases}$$

Der Rechnung nach beträgt demnach das spec. Gewicht desselben 0,9814; durch directe Wägungen hat man es

ist, aufgelöst zurück. Will man denselben Gasbehälter nachher zu Versuchen mit Sauerstoffgas anwenden, so mufs man ihn mehrere Male mit Wasser ausspülen, denn sonst mengt sich der im Wasser aufgelöste Aether mit dem Sauerstoffgase, und es entsteht ein sehr gefährliches detonirendes Gemenge.

zu 0,9852 gefunden. Dem Gewichte nach besteht es aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff.

Das Aetheringas bildet sich aufserdem, wenn man viele vegetabilische oder animalische Substanzen durch eine erhöhte Temperatur zersetzt, z. B. bei der Destillation der Steinkohle, wenn man Oel durch ein glühendes Rohr leitet, und bei andern Zersetzungen.

Schweres Weinöl.

219. Das schwere Weinöl, welches bei der Darstellung des Aetheringases durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage *b* (s. 206.) verdichtet, erhält man am besten, wenn man auf 2½ Theile Schwefelsäure 1 Theil wasserfreien Alkohol nimmt, und die Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Man erhält es gleichfalls, wenn man krystallisirte ätherschwefelsaure Salze so viel als möglich getrocknet der Destillation unterwirft, z. B. ätherschwefelsaure Baryterde, Kalkerde, oder basisches ätherschwefelsaures Bleioxyd. Durch Waschen mit Wasser kann man es von schweflichter Säure, Schwefelsäure, Alkohol und Aether reinigen; unter der Glocke der Luftpumpe, neben einer Schaale mit Schwefelsäure, verdampfen die letzten anhängenden Verunreinigungen und das Wasser. Es ist sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich, hat einen eigenthümlichen Geruch, und sein Geschmack gleicht etwas dem der Pfeffermünze. Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,133; es besteht aus $8C\,18H\,1O\,2\dddot{S}$.

Da man Kalium mit dem gereinigten Weinöl bei der gewöhnlichen Temperatur, ohne dafs es zersetzt wird, in Berührung lassen kann, so ist kein beigemengtes Wasser darin enthalten. Legt man zu der Substanz, welche mit der Schwefelsäure verbunden ist, noch 1 Atom Wasser (2H 1O) hinzu, so hat sie die Zusammensetzung des Aethers. Da man diese Substanz nicht isoliren, auch nicht mit andern Säuren verbunden darstellen kann, so ist es bis jetzt noch schwer, sich eine richtige Vorstellung von der

Zusammensetzung des Weinöls zu machen; sie scheint aber eine bestimmte Verbindung zu sein, da man sie stets auf dieselbe Weise zusammengesetzt gefunden hat. Wasserfrei läſst sie sich ohne Zersetzung überdestilliren; sie kocht bei 280°. In der Flüssigkeit, durch deren Destillation man sie gewinnt, muſs sie nur in sehr geringer Menge vorkommen, da man sie als Weinöl nicht daraus abscheiden kann.

Fester und flüssiger Kohlenwasserstoff aus dem Weinöl.

220. Weinöl zerfällt, mit Wasser übergossen, und zwar sehr rasch, wenn es damit erwärmt wird, in Aetherschwefelsäure und eine ölartige Flüssigkeit, welche sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelt; dasselbe findet Statt, wenn man eine Basis darauf einwirken läſst, nur daſs sich alsdann ein ätherschwefelsaures Salz bildet. Diese Zersetzung kann zu der Vermuthung Veranlassung geben, daſs das schwere Weinöl eine Verbindung der ölartigen Flüssigkeit mit Aetherschwefelsäure sei. Die ölartige Flüssigkeit stellt man einige Tage hindurch an einen sehr kalten Ort; es sondern sich alsdann Krystalle aus. Man gieſst nun die Masse auf ein nasses Filtrum und wäscht sie aus; hierauf stellt man das Filtrum mit dem Trichter in ein Stöpselglas. Wenn das Filtrum trocken ist, so filtrirt die flüssige Verbindung, und die Krystalle bleiben zurück; diese destillirt man über, und preſst sie so lange zwischen Papier, bis sie vollständig trocken sind. Die feste Verbindung hat keinen Geschmack, erwärmt hat sie einen dem Weinöl ähnlichen Geruch; sie schmilzt bei 110°, und destillirt bei 260°, ohne sich zu zersetzen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol leicht, leichter noch in Aether löslich, aus welchem man sie beim Verdampfen in schönen Krystallen erhalten kann; sie hat ein spec. Gewicht von 0,980.

Die flüssige Verbindung hat einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und ein spec. Gewicht von 0,921. Sie ist durchsichtig und farblos, destillirt bei 280°, und wird bei —35° fest.

Beide Substanzen enthalten in 100 Th. 85,96 Kohle und 14,04 Wasserstoff, sind also genau so zusammengesetzt, wie das gasförmige Aetherin.

Kohlenwasserstoffarten erhalten durch Einwirkung von Zinkchlorür auf Alkohol, bei der Rectification des rohen Aethers.

Wenn man Alkohol mit Zinkchlorür destillirt, dessen Auflösung man so lange eingedampft hat, bis es anfängt sich zu verflüchtigen, so zerfällt er bei einer Temperatur jenseits 220° in Wasser und in zwei ölartige Verbindungen, wovon die eine, welche unter 100° kocht, aus 4C 9H besteht; in gasförmigem Zustande beträgt das spec. Gewicht 3,96. Die andere kocht bei ungefähr 300°, ist dickflüssig, schwach gelblich gefärbt, und wird durch Schwefelsäure etwas zersetzt; sie besteht aus 4C 7H. Ein Oel (das süfse Weinöl) mit ähnlichen Eigenschaften, bleibt bei der Rectification des rohen Aethers, welchen man mit Kalkmilch versetzt hat, auf der Oberfläche der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit zurück; wenn man diese destillirt, so geht es mit dem Wasser über, auf dessen Oberfläche es sich ansammelt. Das rohe Oel hat ein spec. Gewicht von 0,917, durch Schwefelsäure wird es zersetzt, an der Luft wird es dickflüssig, bei 280° fängt es an zu kochen, und der Kochpunkt steigt bei der Destillation bis über 300°; es ist demnach wahrscheinlich ein Gemenge. Wenn man es einige Mal über Kalkerde, und dann über Kalium rectificirt, so erhält man eine bestimmte Verbindung, welche ein spec. Gewicht von 0,987 hat und bei 280° kocht; es ist

1 M. des gasf. Oels (spec. Gew. 9,528) = 10 M. Kohlenstg. u. 16 M. Wasserstg.

Der Luft ausgesetzt, zieht es sehr rasch Sauerstoff an, indem es dickflüssig wird. Das rohe Oel ist in ungefähr 9 Theilen wasserfreiem Alkohol löslich. Weder von diesen Verbindungen, noch von den vorhergehenden, ist das Verhalten zum Chlor, zu den Säuren u. s. w., studirt worden, und erst, wenn dieses, was zu interessanten Resultaten führen kann, geschehen ist, kann man sich über die Natur derselben eine richtige Vorstellung machen.

Alkohol.

Destillation des Alkohols aus geistigen Getränken.

221. Die berauschende Eigenschaft des Weines, des Branntweins, des Bieres und verschiedener anderer Getränke rührt von einer chemischen Verbindung her, welche durch Destillation sich von dem Wasser und den übrigen Substanzen, die sich in diesen Getränken befinden, trennen läfst. Man nennt diese Substanz Alkohol. Destillirt man z. B. starkes Bier in einer Retorte mit Vorlage, bis ein Zehntel der Flüssigkeit übergegangen ist, und setzt zu der übergegangenen Flüssigkeit ein Salz hinzu, z. B. trocknes kohlensaures Kali, welches nicht vom Alkohol, aber vom Wasser aufgelöst wird, und dadurch dem wasserhaltigen Alkohol das Wasser entzieht, so bilden sich zwei Flüssigkeiten, wovon die obere, also die leichtere, Alkohol, und die untere eine Auflösung des angewandten Salzes in Wasser ist. Auf diese Weise kann man leicht den Alkohol in Getränken nachweisen, und ihren Gehalt daran bestimmen. Wie der Alkohol durch den Gährungsprocefs erzeugt wird, werde ich gleich nachher, und wie er bis zu dem Grad von Reinheit, wie er in dem Handel vorkommt, dargestellt wird, werde ich späterhin bei der Darstellung der Getränke weitläufig anführen. Man kann ihn käuflich so rein erhalten, dafs er dem Maafse nach nur noch 10 bis 12 p. C. Wasser enthält. Dieses Wasser kann man nur davon trennen, wenn man eine Substanz hinzusetzt, womit sich das Wasser chemisch verbinden kann. Am besten wendet man dazu Chlorcalcium an, welches man vorher, um alles Wasser davon auszutreiben, bis zum Schmelzen erhitzt hat. Das Chlorcalcium wird gröblich zerstofsen und mit einem gleichen Gewicht käuflichen, wässerigen Alkohols, welcher 90 p. C. wasserfreien Alkohol enthält, in dem Gefäfs, worin man die Destillation vornehmen will, übergossen. Eine Zeit lang läfst man beide Substanzen auf einander wirken, und nimmt alsdann die Destillation in einem Kolben mit einem

Wasserfreier Alkohol.

Abkühlungsapparat vor, wie ich ihn gleich bei der Aetherdarstellung anführen werde, wenn man kleinere Quantitäten, oder in einer Retorte mit Vorlage, wie bei der Darstellung der Salpetersäure, wenn man gröfsere Mengen darstellen will; von dem angewandten Alkohol destillirt man die Hälfte ab. Der wasserfreie Alkohol hat ein spec. Gewicht von 0,7947 bei 15°; ist aber der destillirte Alkohol schwerer, so mufs man ihn noch einmal mit Chlorcalcium destilliren. Gröfsere Quantitäten stellt man sehr bequem dar, wenn man in eine Destillirblase ungelöschten Kalk hineinschüttet, darauf eine gleiche Gewichtsmenge von käuflichem, concentrirtestem Alkohol giefst und damit eine Zeit lang stehen läfst. Der Kalk verbindet sich allmälig mit dem Wasser des Alkohols, den man, wenn man ihn hernach damit destillirt, ganz wasserfrei erhält. Der Alkohol, welcher mit Kalk dargestellt wird, hat einen unangenehmen, von einer fremden Beimengung herrührenden Geruch. An Alkohol geht aufserdem etwas verloren, weil sich die Wärme bis in die Mitte der grofsen Masse nicht gehörig verbreitet; mit der Kalkerde geht der Alkohol jedoch keine Verbindung dabei ein. Den wasserfreien Alkohol pflegt man in dem gewöhnlichen Leben absoluten Alkohol zu nennen.

Eigenschaften des Alkohols.

222. Der wasserfreie Alkohol ist farblos und dünnflüssiger als Wasser; beim mittleren Barometerstande kocht er bei 78,41. Das spec. Gewicht des gasförmigen Alkohols hat man zu 1,6133 gefunden. Selbst bis zu einer Temperatur von — 72° erkaltet, wird er nicht fest. Mit Kupferoxyd verbrannt, hat man ihn in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus 52,65 Kohlenstoff, 12,90 Wasserstoff, 34,45 Sauerstoff. Berechnet man hiernach das spec. Gewicht des Alkoholdampfes und die Zusammensetzung dem Maafse nach, so besteht

Zusammensetzung.

$$
\text{1 M. Alkoholgas, sp. G. 1,6015,} = \begin{cases} \text{1 M. Kohlenstoffgas} = 0{,}8438 \\ \text{3 - Wasserstoffgas} = 0{,}2064 = 3 \,.\, 0{,}0688 \\ \tfrac{1}{2} \text{ - Sauerstoffgas} = 0{,}5513 = \dfrac{1{,}1026}{2}. \end{cases}
$$

Alkohol und Wasser.

223. Der freien Luft ausgesetzt, zieht der wasserfreie Alkohol Wasser daraus an; wird er mit Wasser gemengt, so entsteht eine Temperaturerhöhung, und die Flüssigkeiten verdichten sich. Es folgt daraus, dafs zwischen dem Alkohol und dem Wasser eine Anziehung Statt findet; ob diese Anziehung von einer chemischen Verwandtschaft herrühre, oder von der Auflösung der beiden Flüssigkeiten gegen einander, hat sich noch nicht mit Bestimmtheit ermitteln lassen. Wasser und Alkohol lassen sich in jedem Verhältnifs mit einander mischen. Der Branntwein ist eine solche Auflösung, deren Werth sich nach dem Gehalt an Alkohol richtet. Da der Alkohol leichter als Wasser ist, so kann man aus dem spec. Gewicht der Flüssigkeit den Gehalt an Alkohol bestimmen. Da aber durch die Verdichtung, welche bei der Mengung von Alkohol und Wasser, und durch die Ausdehnung, welche beim Alkohol und Wasser durch die Wärme Statt findet, die Bestimmung des Alkoholgehaltes, z. B. im Branntwein, aus dem spec. Gewichte sehr verwickelt wird, so werde ich hierauf in der Abtheilung, worin die chemische Analyse abgehandelt wird, weitläufig zurückkommen. Gewöhnlicher Branntwein enthält 30 bis 52 p. C. Alkohol, der rectificirte Weingeist *(spiritus vini rectificatus)* 55 bis 56 p. C., der höchstrectificirte *(rectificatissimus)* 81 bis 85 p. C., der alkoholisirte *(alcoholisatus)* 91 bis 95 p. C. Alkohol.

Verbindungen des Alkohols.

224. Der Alkohol verbindet sich auf ähnliche Weise, wie das Wasser, mit verschiedenen Substanzen, insbesondere mit Salzen, z. B. mit Chlorcalcium, mit salpetersaurer Kalkerde. Er löst auf dieselbe Weise, wie das Wasser, Gasarten auf, und von den meisten mehr als das Wasser. Viele Substanzen, welche im Wasser unlöslich sind, sind im Alkohol löslich. Es ist in dieser Hinsicht der Alkohol ein wichtiges Mittel, um Substanzen von fremden Beimengungen zu trennen, sie rein darzustellen und krystallisiren zu lassen. Dieses Verhalten

des Alkohols wird am besten bei den Substanzen, bei welchen er benutzt wird, angeführt.

Die zusammengesetzten Aetherarten.

Durch Einwirkung von Säuren auf Alkohol entstehen zwei Reihen von Verbindungen, wovon die eine aus indifferenten Körpern, die andere, bei welcher die doppelte Menge Säure in die Verbindung eingeht, aus Säuren besteht; einige Säuren, wie die Oxalsäure, bilden die neutrale und die saure, andere, z. B. die Essigsäure, nur die indifferente, andere, z. B. die Schwefelsäure, nur die saure. Die indifferenten Verbindungen bilden sich, indem 1 Atom Säure sich mit $4C\,12H\,2O$, welches also 1 Atom Alkohol entsprechen würde, verbindet. Aus dieser Verbindung scheidet sich 1 Atom Wasser aus, so dafs in der Verbindung $4C\,10H\,1O$ enthalten sind; und die sauren bilden sich, indem 1 Atom Säure sich mit 1 Atom der indifferenten Verbindung vereinigt.

Die Zusammensetzung der Aetherarten

Die indifferente Verbindung der Oxalsäure, $\dddot{C}$, besteht also aus $4C\,10H\,1O + \dddot{C}$, die saure aus $4C\,10H\,1O\,\dddot{C} + \dot{H}\dddot{C}$, und die Salze derselben aus $4C\,10H\,1O\,\dddot{C} + \dot{R}\dddot{C}$, indem mit R 1 Atom irgend eines Metalles bezeichnet wird. Wirkt eine Wasserstoffsäure auf den Alkohol ein, so scheiden sich 2 Atome Wasser aus; ist es z. B. Chlorwasserstoffsäure, $2H\,2Cl$, so bildet sich $4C\,10H\,2Cl$. Vergleicht man die Aetherarten mit anderen Verbindungen der Säuren, so findet man, dafs sie in ihrer Zusammensetzung mit den Ammoniakverbindungen ganz übereinstimmen. Oxalsaures Ammoniak (ohne Krystallisationswasser) besteht aus $2N\,8H\,1O + \dddot{C}$, die saure Verbindung aus $2N\,8H\,1O\,\dddot{C} + \dot{H}\dddot{C}$, und wenn man Chlorwasserstoffsäure mit Ammoniak verbindet, so erhält man $2N\,8H\,2Cl$ (Salmiak). Die Ammoniakverbindungen zeigen wiederum die gröfste Aehnlichkeit mit denen des Kaliums, und da diese Verbindungen gleiche Krystallform

ist wie die der Ammoniakverbindungen,

haben, so liegt in den Ammoniakverbindungen an derselben Stelle, wo in der Kaliumverbindung das Kalium liegt, 2N8H. Diese Gruppe hat man Ammonium genannt, weil sie in allen Ammoniakverbindungen dem Kalium sich ähnlich verhält; und aus demselben Grunde nennt man bei den zusammengesetzten Aetherarten die Gruppe 4C10H Aethyl (Aetherstoff), weil sie sich wie das Ammonium, oder wie ein Metall, in ihren Verbindungen verhält. Auch liegt diese Gruppe an derselben Stelle, wo das Ammonium oder das Metall liegt, doch hat man noch keine Uebereinstimmung irgend eines Salzes mit einer Aetherart in der Krystallform gefunden; die Aethylgruppe nimmt wahrscheinlich einen anderen Raum ein, als das Ammonium, oder als irgend ein Metall. Verfolgt man die Analogie zwischen den Aetherarten und den Ammoniaksalzen weiter, so wird auf dieselbe Weise, wie die Gruppe 2N8H1O in Ammoniak 2N6H, und in Wasser 2H1O sich zerlegt, die Gruppe 4C10H1O sich in 4C8H Aetherin und 2H1O zerlegen lassen. Daraus, daſs die Gruppe 4C10H1O wie ein Metalloxyd, und 4C10H wie ein Metall in Verbindungen eingeht, folgt nicht nothwendig, daſs Ammonium und Aethyl isolirt dargestellt werden können, oder überhaupt als selbstständige Verbindungen existiren; aus den Thatsachen selbst folgt nur, daſs ein Körper, welcher in Ammoniak und Wasser zerlegt und darin dargestellt werden, oder der in Aetherin und Wasser zerlegt werden kann, sich gegen die Säuren wie ein Metalloxyd verhalte. Was die Wasserstoffsäuren anbetrifft, so verhalten sie sich zum Ammoniak und zum Aetherin wie das Wasser, welches selbst eine Wasserstoffsäure ist.

läſst sich bei den meisten dem Maaſse nach angeben.

Die meisten zusammengesetzten Aetherarten lassen sich ohne Zersetzung destilliren, so daſs man ihr spec. Gewicht im gasförmigen Zustande bestimmen kann; bei den meisten sind in einem Maaſs derselben 1 Maaſs Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ Maaſs Wasserstoffgas, $\frac{1}{4}$ Maaſs Sauerstoffgas und die Säure enthalten. Beim Oxaläther und dem Kohlensäureäther sind in einem Maaſs 2 Maaſs Kohlenstoffgas,

5 Maaſs Wasserstoffgas, ½ Maaſs Sauerstoffgas und die Säure enthalten. Mit einer Kaliauflösung gekocht, werden fast alle zersetzt; sie nehmen das eine Atom Wasser wieder auf, Alkohol bildet sich, und die Säure verbindet sich mit dem Kali. Die Aetherarten, deren Zusammensetzung angeführt werden wird, sind nicht allein mit Kupferoxyd verbrannt, sondern auch noch auf diese Weise entweder durch Kali oder andere Mittel zersetzt worden. Obgleich die Aetherarten wie die Ammoniakverbindungen zusammengesetzt sind, so ist die Art, wie sie sich bilden, und wie die Bestandtheile darin mit einander verbunden sind, eigenthümlich, so daſs sie zu besonderen Betrachtungen führt, welche ich gleich nachher anführen werde.

Zersetzung desselben durch Kali.

Die meisten dieser Aetherarten sind nur in wissenschaftlicher Hinsicht von Wichtigkeit; der Essigäther, der Salpeteräther und Salzäther werden als Arzneimittel, der Essigäther und Butteräther zur Darstellung von Franzbranntwein und Rum angewendet.

Oxaläther.

Darstellung.

225. 1) Oxaläther. $4C10H1O + \dddot{C}$ ($\dddot{C}$ = Oxalsäure). Den Oxaläther stellt man am reinsten und leichtesten dar, wenn man 1 Theil Oxalsäure, welche man an einem warmen Orte fatesciren läſst, wodurch sie ⅔ Theile ihres Wassergehaltes (28 p. C.) verliert, und 6 Theile wasserfreien Alkohol in einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus man ein Thermometer steckt, so lange destillirt, bis die Flüssigkeit 140° zeigt; dann gieſst man den übergegangenen Alkohol zurück, und destillirt, bis die Flüssigkeit 160° zeigt. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche gröſstentheils aus Oxaläther besteht, schüttelt man mit Wasser, welches die freie Oxalsäure auflöst. Den Aether, welcher vom Wasser nur wenig aufgelöst wird, schüttelt man mehrere Male mit Wasser, bis dieses nur noch wenig Oxalsäure aufnimmt, dann versetzt man ihn mit Bleioxyd und destillirt ihn. Die Flüssigkeit, welche nach 180° übergeht, ist reiner Oxaläther; 2 Theile Oxalsäure geben 1 Theil Aether.

Der Oxaläther ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch und einem angenehm bitterlichen Geschmack; sein spec. Gewicht beträgt 1,093. Er ist wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen im Alkohol löslich; sein spec. Gewicht in gasförmigem Zustande ist 5,078.

Mit einer Auflösung von Kali in Wasser in Berührung, zersetzt sich der Oxaläther in Oxalsäure, welche sich mit dem Kali verbindet, und Alkohol; kann aus der Luft ganz allmählig Wasser zum Oxaläther zutreten, so scheidet sich Oxalsäure in Krystallen aus, wahrscheinlich das erste Hydrat. Setzt man eine Auflösung von Ammoniak hinzu, so bilden sich zwei Verbindungen, auf welche ich gleich nachher zurückkommen werde, nämlich das Aetheroxamid und das Oxamid.

Aetheroxalsäure.

2) Aetheroxalsäure. Löst man Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf, und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat in wasserfreiem Alkohol hinzu, als nöthig ist, um die Hälfte der Oxalsäure durch Kali zu sättigen, so fällt aus der Auflösung ein Salz in krystallinischen Schuppen heraus, welches fast ganz unlöslich in wasserfreiem Alkohol ist. Durch Filtriren und Auswaschen mit wasserfreiem Alkohol erhält man es rein; es ist in Wasser leicht löslich, und aus der wässerigen Auflösung nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Setzt man Kali oder andere starke sauerstoffhaltige Basen im Ueberschufs zu Oxaläther und zu ätheroxalsauren Salzen, so werden oxalsaure Salze und Alkohol gebildet. Das Kalisalz kann bis 100° erhitzt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Die Zusammensetzung des Salzes wurde ermittelt, indem die durch Zersetzung gebildete Oxalsäure mit Kalkerde verbunden, und das Kali aus dem kohlensauren Kali, welches man beim Glühen des Salzes erhält, bestimmt wurde; daraus ergab sich, dafs das Salz aus Oxaläther und oxalsaurem Kali ($4C\,10HO\dddot{C} + \dot{K}\dddot{C}$) ohne Krystallisationswasser bestehe.

226.

226. Löst man dieses Salz in Alkohol auf, welchen man mit so vielem Wasser versetzt, dafs er es reichlich auflöst, so kann man zuerst das beigemengte oxalsaure Kali, welches in dem verdünnten Alkohol, der das ätheroxalsaure auflöst, nicht löslich ist, durch Filtriren, und nachher das Kali vermittelst Schwefelsäure als schwefelsaures Kali trennen; die mit Wasser verdünnte Auflösung der Säure kann man mit kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde versetzen, und daraus ätheroxalsaure Salze darstellen, welche, wenn man die Auflösung derselben im Wasserbade verdampfen läfst, aus der syrupsdicken Auflösung herauskrystallisiren. Das Barytsalz kann man durch Schwefelsäure zerlegen, und so die Säure rein abscheiden. Versucht man die Säure an andere Basen, z. B. an Kupferoxyd, zu binden, so zerlegt sie sich, indem oxalsaures Kupferoxyd gebildet wird. Eine ähnliche Zerlegung findet Statt, wenn man oxaläthersaures Kali mit Auflösungen verschiedener Metallsalze, z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd oder essigsaurem Bleioxyd, versetzt, und die Auflösungen erwärmt und eine Zeit lang stehen läfst; kocht man eine Auflösung von oxaläthersaurem Kali und salzsaurer Kalkerde, so bildet sich gleichfalls oxalsaure Kalkerde. Versucht man die Auflösung der Aetheroxalsäure zu concentriren, durch Abdampfen, entweder im Wasserbade oder unter der Luftpumpe, so zersetzt sie sich, und es bleibt, wenn alles Wasser verdampft ist, reine Oxalsäure in Krystallen zurück, so dafs man, wenn man sie mit kohlensaurer Kalkerde versetzt, kein lösliches Salz mehr erhält. Aus dem Verhalten dieser Säure geht sehr klar hervor, dafs sie aus Oxaläther und Oxalsäure besteht.

Kohlensaurer Aether.

227. 3) Kohlensaurer Aether, $4C\,10H\,1O\ddot{C}$. Setzt man in einer tubulirten Retorte mit Vorlage zu Oxaläther, welchen man erwärmt, so lange Natrium hinzu, als noch eine Einwirkung Statt findet, so entweicht Kohlenoxydgas, in der Vorlage verdichtet sich etwas kohlensaurer

Aether, und in der Retorte bleibt eine dunkelrothe Masse zurück; zu dieser setzt man Wasser. Der Aether scheidet sich aus und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; man destillirt sie so lange, als noch Aether übergeht. Diese Auflösung enthält hauptsächlich nigrinsaures Natron; die Nigrinsäure ist schwarz, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Den Aether wäscht man mit Wasser, und nachdem man ihm durch Chlorcalcium das beigemengte Wasser entzogen, destillirt man ihn für sich. Er hat ein spec. Gew. von 0,975, und riecht entfernt wie Oxaläther; er kocht bei 125° bis 126°. Im gasförmigen Zustande beträgt sein spec. Gewicht 4,1. Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird er in der Kälte nicht zersetzt; damit erwärmt, wird er zersetzt, indem Alkohol und kohlensaures Kali sich bilden. Giebt er mit Ammoniak versetzt ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, Oxamid, so enthält er noch Oxaläther.

Aetherkohlensäure.

228. 4) Aetherkohlensäure. Leitet man Kohlensäure in eine Auflösung von geschmolzenem Kali in Alkohol, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag, welcher, wenn man die Flüssigkeit gut erkaltet hat, aus ätherkohlensaurem Kali, kohlensaurem und saurem kohlensauren Kali besteht. Setzt man Aether zur Flüssigkeit hinzu, so enthält dieser das gelöste ätherkohlensaure Kali. Die Salze übergiefst man mit absolutem Alkohol, welcher das ätherkohlensaure Kali auflöst, das man aus der filtrirten Auflösung durch Aether wieder fällt. Man filtrirt es und trocknet es rasch. Es bildet weifse Blättchen, welche erhitzt mit Flamme brennen. Mit Wasser zersetzt es sich sogleich in saures kohlensaures Kali und Alkohol. Es besteht aus $4C\,10H\,1O\ddot{C}+\dot{K}\ddot{C}$, ist also dem ätheroxalsauren Kali analog zusammengesetzt.

Aetherschwefelsäure.

229. 5) Aetherschwefelsäure. Die Aetherschwefelsäure erhält man, wenn man zu 1 Th. wasserfreien Alkohol 2 Th. concentrirte Schwefelsäure allmählig hinzusetzt; die Säure sättigt man mit kohlensaurem Baryt. Die

unveränderte Schwefelsäure verbindet sich mit der Baryterde zu einem unlöslichen, die Aetherschwefelsäure zu einem löslichen Salze; die Auflösung desselben fällt man genau mit Schwefelsäure. Unter der Luftpumpe kann man die Auflösung der Säure bis zu einem specifischen Gewichte von 1,319 concentriren. Sie ist in diesem Zustande ölartig, farblos und von stark saurem Geschmack. Versucht man sie stärker zu concentriren, so zersetzt sie sich; durch Kochen wird sie sogar im verdünnten Zustande zerlegt.

Aetherschwefelsaure Salze.

230. Die ätherschwefelsauren Salze erhält man, wenn man die Auflösung der ätherschwefelsauren Baryterde mit löslichen schwefelsauren Metallsalzen fällt, oder die Basis in der Säure auflöst; sie sind ohne Ausnahme in Wasser, die meisten auch in Alkohol löslich. Das Kalisalz und das Barytsalz krystallisiren in schönen grofsen Krystallen; den gröfsten Theil der Salze kann man krystallisirt erhalten. Erhitzt zersetzen sich diese Salze, das Barytsalz schon vor dem Kochpunkte des Wassers. Durch Chlor wird die ätherschwefelsaure Baryterde nicht zersetzt. Das krystallisirte Kalisalz besteht nach verschiedenen genauen Untersuchungen aus $\dot{K}\dddot{S}+4C\,10H\,1O\,\dddot{S}$.

Aetherphosphorsäure.

231. 6) Aetherphosphorsäure. Mischt man gleiche Theile Phosphorsäure, welche so concentrirt angewandt werden mufs, dafs sie dickflüssig ist, und wasserfreien Alkohol, erhält die Flüssigkeit einige Minuten bei 80°, und verdünnt sie am andern Tage mit der achtfachen Menge Wasser, so erhält man, wenn man sie mit kohlensaurer Baryterde sättigt und filtrirt, nachdem man sie eine Zeit lang, um den überschüssigen Alkohol zu verjagen, gekocht hat und bis 70° hat erkalten lassen, beim Erkalten der Auflösung ätherphosphorsaure Baryterde in Krystallen. 100 Theile Wasser lösen 9,3 Theile Salz bei 40° auf; bei dieser Temperatur ist nämlich die Löslichkeit des Salzes am gröfsten. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Man kann es fast bis zur Rothglühhitze er-

hitzen, ohne dafs es zersetzt wird; es verliert dabei nur Krystallisationswasser, $12\dot{H}$. Bei der Rothglühhitze wird es zerlegt, und giebt kaum Spuren von Alkohol und Aether; es verhält sich in dieser Hinsicht dem ätherschwefelsauren Baryt ähnlich. Das Silber-, Quecksilber-, Blei- und Kalisalz kann man, da sie in Wasser löslich sind, durch Fällen einer Auflösung des Barytsalzes mit Auflösungen des schwefelsauren Salzes dieser Basen erhalten.

Zusammensetzung der ätherphosphorsauren Salze.

232. In der ätherphosphorsauren Baryterde, deren Zusammensetzung durch eine Analyse ermittelt worden ist, und in den andern ätherphosphorsauren Salzen, verhält sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Phosphorsäure wie 3:5, also wie in den basischen phosphorsauren Salzen, so dafs hier ein ganz anderes Verhältnifs eintritt, als bei den anderen sauren, zusammengesetzten Aetherarten. Die ätherphosphorsauren Salze verhalten sich unstreitig den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen ähnlich, in welchen 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser mit 1 Atom Säure, $(2\dot{R}+1\dot{H})+\overset{:\cdot:}{P}$, verbunden sind, so dafs die Zusammensetzung des Barytsalzes durch $(2\dot{Ba}+4C\,10H\,1O)+\overset{:\cdot:}{P}$ anzugeben ist, oder wenn phosphorsaurer Aether darin enthalten ist, durch $2\cdot(3\dot{Ba}+\overset{:\cdot:}{P})+(3\cdot 4C\,10H\,1O+\overset{:\cdot:}{P})$.

Aetherphosphorsäure mit essigsaurem Kali destillirt, giebt Essigäther, woraus folgt, dafs die Aetherphosphorsäure der Aetherschwefelsäure, und nicht der Isaethionsäure analog zusammengesetzt ist.

Eigenschaften der Aetherphosphorsäure.

233. Die Aetherphosphorsäure erhält man durch die Zerlegung des ätherphosphorsauren Baryts mit Schwefelsäure; abgedampft unter der Luftpumpe, erhält man sie als syrupsdicke Flüssigkeit. In einer concentrirten Auflösung bilden sich kleine Krystalle; in Wasser aufgelöst, kann man sie, ohne dafs sie sich zersetzt, kochen. Im concentrirten Zustand erhitzt, giebt sie zuerst Alkohol und Aether, dann Kohlenwasserstoff, und Kohle und Phosphorsäure bleiben zurück. Mischt man gleiche Theile concentrirte Phosphorsäure und Alkohol bei einer nie-

drigen Temperatur, oder erhitzt man das Gemenge bis zum Kochen, so ist die Menge der gebildeten Aetherphosphorsäure nicht merklich verschieden.

Salpeteräther. Darstellung.

234. 7) Salpeteräther, $4C\,10H\,1O\,\dddot{\bar{N}}$ ($\dddot{\bar{N}}$ = salpetrichte Säure). Den Salpeteräther erhält man am bequemsten, wenn man in einen langen, dünnen Cylinder, durch einen Trichter, welcher bis auf den Boden geht, dem Maafse nach zuerst 3 Theile wasserfreien Alkohol, oder $3\frac{3}{10}$ Theile Alkohol von 90 p. C., dann 1 Theil Wasser, und darauf 2 Theile rauchende Salpetersäure giefst. Wenn man das Glasrohr des Trichters so enge wählt, dafs in demselben keine Mischung der Flüssigkeiten Statt finden kann, so erhält man die drei Substanzen in drei sehr sichtlich von einander getrennten Schichten. Läfst man den Cylinder an einem kalten Orte ruhig stehen, so löst sich ganz allmählig die Säure und der Alkohol in der Wasserschicht auf; sie wirken auf einander, die Salpetersäure giebt an einen Antheil Alkohol Sauerstoff ab, wodurch Wasser und Kohlensäure, die entweicht, gebildet werden, und sind in salpetrichte Säure umgeändert, die sich mit einem anderen Antheil Alkohol zu Salpeteräther verbindet, welcher, da er leichter als Wasser ist, im Wasser in die Höhe steigt, so dafs stets neuer Alkohol zur Salpetersäure kommen kann. Nach einer oder zwei Wochen ist die Einwirkung vollendet, und man hat im Cylinder zwei Schichten, wovon die obere der Aether ist. Durch sehr vorsichtiges Schütteln kann man die Operation etwas beschleunigen, doch geschieht dieses stets mit Gefahr, weil, wenn zu viel Salpetersäure und Alkohol mit einander in Berührung kommen, eine so heftige Einwirkung Statt findet, dafs die Flüssigkeit aus dem Gefäfse herausgeworfen wird. Wegen dieser heftigen Einwirkung ist auch eine andere Darstellungsmethode, nämlich entweder Alkohol, Schwefelsäure und geschmolzenen Salpeter, oder verdünnte Salpetersäure mit Alkohol zu destilliren, weniger vortheilhaft. Will man gröfsere Mengen davon darstellen, so nimmt man mehrere Cylinder;

die Cylinder verschliefst man, da der Aether sehr flüchtig ist, mit einem Kork, worin sich ein Rohr mit einer engen Oeffnung befindet. Den Aether trennt man mit einer Kautschuckpipette oder einem Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit, und schüttelt ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von Kali in Wasser, bis er das Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Eigenschaften desselben.

Den Salpeteräther, wenn man ihn vorsichtig bei einer niedrigen Temperatur überdestillirt, erhält man farblos und von eigenthümlichem süfsen, stechenden Geschmack. Er hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,886, im gasförmigen von 2,627, riecht den Borsdorfer Aepfeln ähnlich, kocht bei 21°, und ist nur in 48 Theilen löslich. Er zersetzt sich allmählich, indem Stickstoffoxyd sich entwickelt; sehr rasch, wenn Wasser oder eine Basis, z. B. Kalkerde gegenwärtig ist, wobei eine Säure, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, aber nicht Essigsäure sich bildet.

Darstellung aus salpetrichter Säure und Alkohol.

235. Am leichtesten erhält man den Salpeteräther, wenn man salpetrichte Säure in verdünnten Alkohol leitet. In der Flasche *a* (s. 217.) erwärmt man, vermittelst eines Wasserbades, 1 Th. Stärke und 10 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht; durch das Rohr *c* strömt die salpetrichte Säure in den verdünnten Weingeist der Flasche *b*, welcher von Alkohol 60 p. C. enthält. Es wird, indem die Säure sich mit dem Alkohol verbindet, so viel Wärme frei, dafs der Aether nicht allein überdestillirt, sondern man auch die Flasche abkühlen mufs. Das Rohr *e* ist mit dem Rohr *i* des Abkühlungsapparats, der bei der Aetherdarstellung angeführt werden wird, verbunden. Der auf diese Weise dargestellte Aether hat ein spec. Gewicht von 0,947, und kocht bei 16°4. Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt, zersetzt er sich ohne Bräunung mit dem Kali, indem salpetrichtsaures Kali und Alkohol sich bilden, während der nach der ersten Methode bereitete sich bräunt, welches von beigemengtem Aldehyd herrühren kann.

Eine Auflösung von Salpeteräther in Weingeist, die man am zweckmäfsigsten bereitet, wenn man zu 8 Theilen wasserfreiem Alkohol 1 Theil reinen Salpeteräther setzt, wird als Arzneimittel angewandt. Eine ähnliche Auflösung erhält man, wenn man 4 Theile höchstrectificirten Weingeist mit 1 Theil Salpetersäure so lange destillirt, bis $3\frac{1}{3}$ Theile übergegangen sind, und das Destillat, um die freie Säure wegzunehmen, über Magnesia rectificirt.

Spiritus nitrico-aethereus.

236. 8) Essigäther, $4C10H10\bar{A}(\bar{A}=4C6H3O)$. Destillirt man gleiche Theile wasserfreien Alkohol und Essigsäure, welche man so concentrirt als möglich anwendet, so erhält man, wenn man das Uebergegangene von Zeit zu Zeit zurückgiefst, Essigäther; viel rascher bildet er sich, wenn man 10 bis 15 p. C. Schwefelsäure zusetzt. Am leichtesten erhält man ihn, wenn man 7 Theile Schwefelsäure und 8 Theile wasserfreien Alkohol mit einander mischt, und das Gemisch auf 10 Theile wasserfreies essigsaures Natron, oder 20 Theile wasserfreies essigsaures Bleioxyd, die man in eine Retorte geschüttet hat, giefst, und das Gemenge darauf so lange destilliren läfst, als noch Essigäther übergeht, wobei die Temperatur in der Retorte nicht über 100° steigt. Die Vorlage mufs man sorgfältig kalt erhalten. Von der angewandten Schwefelsäure reichen $\frac{7}{8}$ hin, um mit dem Natron oder dem Bleioxyd ein neutrales Salz zu bilden. Die übergegangene Flüssigkeit versetzt man so lange mit kohlensaurem Natron, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Die Flüssigkeit, welche über der wässerigen Auflösung steht und noch Alkohol enthält, giefst man auf Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium, welches man so oft wiederholt, bis das Chlorcalcium nicht mehr feucht wird, und destillirt sie alsdann damit in einem ähnlichen Apparate, wie zur Aetherdestillation angewandt wird; was zuerst übergeht, enthält etwas Aether.

Essigäther. Darstellung.

Mit einer Auflösung von Kali digerirt, zerlegt er sich vollständig in Essigsäure und Alkohol. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sich Aether, mit Salzsäure Salzäther, und mit Salpetersäure Salpeteräther, indem Essig-

Eigenschaften desselben.

säure ausgeschieden wird. An der Luft wird er nicht sauer. Giefst man den reinen Essigäther auf Chlorcalcium, so verbindet er sich damit zu einer krystallinischen Masse, aus welcher, durch einen Zusatz von wenig Wasser, der Essigäther wieder ausgeschieden wird.

Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit von 0,89 specifischem Gewicht und von angenehm saurem, ätherischem Geruch; er kocht bei 74°; sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustand ist 3,0634. Er ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und nur in 7 Theilen Wasser löslich; löst er sich in weniger Wasser, so enthält er Alkohol.

Der Essigäther wird als Arzneimittel angewandt, und in neuer Zeit in grofser Menge zur Darstellung von künstlichem Rum und Franzbranntwein. Im Grofsen stellt man ihn in einer Blase dar, indem man auf dieselbe Weise, wie im Kleinen verfährt, nur dafs man statt 8 Theile wasserfreien Alkohol ungefähr 16 Theile Alkohol von 90 p. C. nimmt. Der Essigäther geht zuerst über; er ist stets alkoholhaltig.

Ameisenäther.

237. 9) Ameisenäther, $4C10H1O\bar{F}$ ($\bar{F}$=2C2H3O). Wenn man gleiche Theile wasserfreien Alkohol und concentrirte Ameisensäure vollständig, und das Uebergegangene wieder bis zur Hälfte überdestillirt, so scheidet sich, wenn man zu dem Uebergegangenen, um die Säure wegzunehmen, eine verdünnte Kaliauflösung zusetzt, der Ameisenäther ab. Wenn man ihn eine Zeit lang mit Chlorcalcium stehen läfst, so wird ihm alles Wasser dadurch entzogen. Im Grofsen bereitet man ihn seit einiger Zeit zur Rumdarstellung; ein Gemenge von 10 Theilen Stärke und 37 Theilen feinem Braunsteinpulver wird in einer Blase mit 30 Theilen Schwefelsäure, 15 Theilen höchstrectificirtem Weingeist bei mäfsiger Wärme so lange destillirt, als Aether übergeht. Durch zweimaliges Rectificiren über Chlorcalcium erhält man ihn rein.

Der Ameisenäther ist farblos; er riecht und schmeckt nach Pfirsichkernen. Sein spec. Gewicht ist 0,916, und

sein Kochpunkt ist 56°. Er ist in 9 Theilen Wassers, und, wie der Essigäther, in allen Verhältnissen im Alkohol löslich. Die Auflösung desselben in Wasser zersetzt sich nach einiger Zeit in Alkohol und Ameisensäure; er ist dem Essigäther ähnlich zusammengesetzt. Das spec. Gewicht des Ameisenäthergases ist 2,57.

Citronensaurer Aether.

238. 10) Citronensaurer Aether, $4C10H1O\bar{C}$ ($\bar{C}=4C4H4O$). Destillirt man 1 Th. Citronensäure mit 4 Th. wasserfreiem Alkohol, bis die Temperatur 180° beträgt, giefst den Alkohol wieder zurück und destillirt, bis die Temperatur 190° beträgt, und setzt dann zum Rückstand Wasser hinzu, so fällt ein ölartiger Körper zu Boden; durch Schütteln mit Wasser, worin etwas Ammoniak aufgelöst ist, kann man ihn von der anhängenden Säure reinigen. Diese Verbindung bildet sich schneller und in gröfserer Menge, wenn man 1 Th. Citronensäure, $1\frac{1}{4}$ Th. Alkohol und $\frac{5}{9}$ Th. Schwefelsäure so lange destillirt, bis gewöhnlicher Aether anfängt sich zu entwickeln. Giefst man das Uebergegangene zu wiederholten Malen zurück, so ändert der citronensaure Aether sich in aconitsauren Aether, und dieser, bei fortgesetzter Einwirkung, wahrscheinlich in itaconsauren Aether um. Citronensäure in Alkohol gelöst, giebt mit Salzsäure, auf dieselbe Weise behandelt, wie die Aconitsäure, keinen Aether.

Aconitsaurer Aether.

11) Aconitsaurer Aether, $4C10H1O\bar{A}c$ ($\bar{A}c=4C2H3O$. Er bildet sich, wenn man die Säure in Alkohol auflöst und Chlorwasserstoffgas in die Auflösung leitet, welche man in einem Wasserbade bei einer Temperatur erhält, bei welcher sie kocht. Durch Zusatz von Wasser scheidet man den Aether ab; sein specifisches Gewicht ist 1,074; bei 236° kocht er und zersetzt sich dabei.

Itaconsaurer Aether.

12) Itaconsaurer Aether (Brenzcitronenäther), $4C10H1O\bar{C}$ ($\bar{I}=5C4H3O$. Man erhält ihn auf dieselbe Weise. Sein spec. Gewicht ist 1,05; er kocht bei 227° und zersetzt sich zum Theil beim Kochen.

Citraconsaurer

13) Citraconsaurer Aether, $4C10H1O\bar{C}i$ ($\bar{C}i$

Aether. $=5C4H3O$). Er wird wie der vorhergehende dargestellt, und ist ihm sehr ähnlich.

Aepfelsaurer Aether. 14) Aepfelsaurer Aether wird wie der citronensaure Aether dargestellt; er ist, wie die vorhergehenden, eine ölartige Flüssigkeit und ihnen ähnlich, aber noch wenig untersucht.

Aetherweinsäure. 239. 15) Aetherweinsäure. Zu einer neutralen Verbindung hat man Alkohol und Weinsäure oder Traubensäure noch nicht verbinden können; beide Säuren verbinden sich damit zu Säuren.

Die Aetherweinsäure bildet sich, wenn man 1 Theil Weinsäure in 1 Theil Alkohol auflöst. Sie bildet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur; vollständiger findet die Verbindung aber statt, wenn man die Auflösung mehrere Stunden bei einer Temperatur zwischen 60 bis 70° erhält. Die Flüssigkeit verdünnt man, und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt, wobei sich weinsaurer Baryt ausscheidet. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man, wenn man sie an der Luft verdampfen läfst, das Barytsalz in Blättchen. Löst man diese in Wasser auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure, so erhält man, wenn man die filtrirte Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abdampft, die Säure in schönen Krystallen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und Wasser aus der Luft anziehen. Bis 165° und darüber erhitzt, zersetzt sich die Säure, indem Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, nebst verschiedenen anderen Produkten, entweichen und Kohle zurückbleibt. Löst man die Säure in 40 Th. Wasser auf, und kocht die Auflösung, so zersetzt sie sich in Alkohol und Weinsäure.

Aetherweinsaure Salze. 240. Die ätherweinsauren Salze erhält man durch Substanzen der Basis mit der Säure. Das ätherweinsaure Kali ist leicht löslich in Wasser; man kann es in bestimmbaren Krystallen erhalten. Kocht man die Auflösung desselben, so scheidet sich saures weinsaures Kali aus, und Alkohol wird frei. Diejenigen Salze, welche sich bei der

Temperatur, wobei alles Wasser, was sie abgeben, fortgeht, noch nicht zersetzen, sind den oxaläthersauren analog zusammengesetzt. Das Silbersalz, $4C10H10\bar{T}+\dot{A}g\bar{T}$ ($\bar{T}=4C4H5O$), erhält man in dieser Zusammensetzung krystallisirt, wenn man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit dem Barytsalze fällt. Die krystallisirte Säure besteht aus $4C10H10\bar{T}+\dot{H}\bar{T}$.

Aethertraubensäure.

241. 16) Aethertraubensäure. Um diese Säure zu gewinnen, übergiefst man 1 Th. Traubensäure mit 4 Th. Alkohol, und destillirt die Auflösung bei einer gelinden Wärme, indem man von Zeit zu Zeit den übergegangenen Alkohol zurückgiefst. Wenn die bis zur Syrupsdicke eingedampfte Flüssigkeit keine Krystalle absetzt, so verdünnt man sie mit Wasser, und sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde. Aus der filtrirten und unter der Glocke der Luftpumpe abgedampften Flüssigkeit erhält man das Barytsalz in kleinen Prismen krystallisirt. Zersetzt man die Auflösung dieses Salzes mit Schwefelsäure, so erhält man aus der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe die Säure in Krystallen.

Aethertraubensaure Salze.

242. Die krystallisirte Säure besteht aus $4C4H10\bar{U}+\overset{.2}{H}\bar{U}$ ($\bar{U}=4C4H5O$); sie enthält also ein Atom Wasser mehr, als die Aetherweinsäure, so dafs bei dieser Säure dasselbe Verhältnifs Statt findet, wie bei der Weinsäure und Traubensäure. Das Silbersalz, welches man wie das ätherweinsaure erhält, ist auch wie dasselbe zusammengesetzt. Die Säure hat also genau in ihren Salzen die Zusammensetzung der vorigen; zuweilen enthalten dieselben eine verschiedene Menge Wasser, als die ätherweinsauren; im luftleeren Raum über Schwefelsäure entwässert, geben sie dieses Wasser ab. Das Kalisalz enthält man in bestimmbaren Krystallen.

Brenzweinäther.

17) Brenzweinäther, $4C10H10p\bar{T}$ ($p\bar{T}=5C6H3O$), erhält man wie den Aconitsäurenäther; sein spec. Gewicht beträgt 1,016; bei 218° fängt er an zu kochen

und geht zum Theil unverändert über; er schmeckt bitter und riecht schwach nach Calmus.

Benzoëäther.

243. 18) Benzoëäther, 4C10H1O$\bar{B}z$($\bar{B}z$=14C 10H3O). Destillirt man 4 Th. wasserfreien Alkohol, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure, bis die Temperatur bis 180° steigt, giefst das Uebergegangene zurück und destillirt, bis man dieselbe Temperatur erreicht hat, und wiederholt diese Operation einige Male, so erhält man, wenn man den Rückstand mit Wasser schüttelt und den abgegossenen Aether mit Bleioxyd bis 209° erhitzt, bei welcher Temperatur er kocht, diesen Aether rein. Er destillirt unverändert über, ist farblos, flüssig, von eigenthümlichem Geruch und stechendem Geschmack; sein spec. Gewicht beträgt 1,05, im gasförmigen Zustande 5,24. In kaltem Wasser ist er unlöslich, in warmem Wasser wenig, aber in Alkohol in jedem Verhältnisse löslich. Mit einer Kaliauflösung in Berührung, zersetzt er sich nach einiger Zeit in Alkohol und Benzoësäure, welche sich mit dem Kali verbindet. In concentrirter Salpetersäure löst er sich auf, ohne zersetzt zu werden.

244. Dieser Aether bildet sich noch auf eine recht interessante Weise. Setzt man Chlorbenzoyl zu Alkohol, womit es sich in allen Verhältnissen mischen läfst, so erwärmt sich die Flüssigkeit und fängt bald an zu kochen, indem Chlorwasserstoffsäure in Dämpfen entweicht. Giefst man, wenn diese Erscheinungen aufgehört haben, Wasser hinzu, so fällt Benzoëäther als ein ölartiger Körper zu Boden, 14C10H2Cl2O (Chlorbenzoyl) und 4C12H2O=14C10H3O+4C10H1O und 2Cl2H.

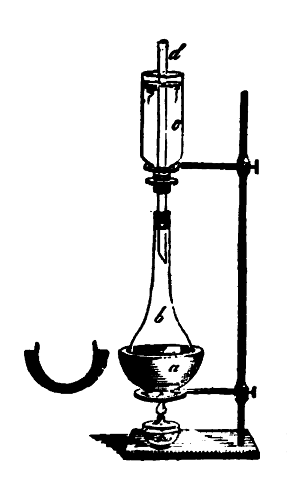
Urinsaurer (hippursaurer) Aether.

245. Urinsaurer (hippursaurer) Aether, 4C10H 1O+18C16H2N5O. Wenn man eine Auflösung von Urinsäure (Hippursäure) in Alkohol von 0,815 auflöst, in einer Retorte einige Stunden hindurch in Kochen erhält, indem man durch den Tubulus derselben fortdauernd Chlorwasserstoff hineinleitet, und den übergegangenen Alkohol zurückgiefst, so scheidet sich beim Zusatze von Wasser

der Aether als eine ölartige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten erstarrt. In Wasser ist er wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus diesen Auflösungen erhält man ihn in Krystallen, wenn man sie verdampfen läfst. Er ist geruchlos und von scharfem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 1,043; er schmilzt bei 44°; der Destillation unterworfen, zersetzt er sich. Durch Erhitzen mit reinem Kali, ja sogar mit einer Ammoniakauflösung wird er zersetzt, und ein urinsaures Salz und Alkohol bilden sich; auch durch Salzsäure wird er in der Wärme in Urinsäure und Alkohol zersetzt.

Benzoësalpetersaurer Aether.

246. 19) Benzoësalpetersaurer Aether, 4C10H 1O + 14C8H3O 2N4O. Man erhält ihn, wenn man einige Stunden hindurch eine Auflösung von Benzoësalpetersäure in Alkohol, welche man mit etwas Schwefelsäure versetzt, kochen läfst, darauf die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak und dann mit Wasser versetzt. Jenseits 30° sondert er sich flüssig aus und wird beim Erkalten fest. Aus der warmen concentrirten Auflösung erhält man ihn beim Erkalten in gut bestimmbaren, farblosen Krystallen. Er schmilzt bei 30°, kocht bei ungefähr 300°, und destillirt unverändert über.



247. Da die Bildung dieser Aetherarten und mehrerer anderer beim Kochpunkt des Alkohols vor sich geht, ohne dafs eine stärkere Concentration nöthig ist, so bringt man das Gemenge in einen Kolben *b*, welchen man, in ein Wasserbad *a* gestellt, so stark vermittelst einer Spirituslampe erhitzt, dafs der sich entwickelnde Alkoholdampf in dem Rohr *d* durch das Wasser *c* vollständig condensirt wird und in den Kolben wieder zurücktröpfelt. Der Kolben steht auf einem eisernen Triangel, und nicht unmittelbar auf dem Boden, um das Stofsen zu verhüten.

Zimmtsaurer Aether.

20) Zimmtsaurer Aether, $4C10H1O\bar{C}m(\bar{C}m = 18C14H3O)$. Er wird wie der Benzoëäther dargestellt, hat ein spec. Gewicht von 1,13, kocht bei 260°, und zerlegt sich mit Kali sehr leicht in Zimmtsäure und Alkohol.

Zimmtsalpetersaurer Aether.

21) Zimmtsalpetersaurer Aether, $4C10H1O + 18C12H3O2N4O$. Er wird wie der Benzoësalpetersäurenäther dargestellt. Da die Säure nur wenig in Alkohol löslich ist, so löst sie sich auf in dem Verhältnifs, wie sich der Aether bildet. Beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich der Aether in prismatischen Krystallen aus. Er ist nur wenig in Alkohol löslich, jedoch weit löslicher, als die Säure. Er schmilzt bei 136°; bei ungefähr 300° kocht er, wobei er sich zersetzt.

Anissalpetersaurer Aether.

22) Anissalpetersaurer Aether wird wie die vorhergehenden dargestellt. Man erhält ihn in erkennbaren Krystallen. Er ist etwas leichter als der zimmtsalpetersaure Aether in Alkohol löslich, schmilzt bei 89°, und fängt bei 280° an zu kochen; er zersetzt sich dabei, indem der Kochpunkt steigt. Er ist farb- und geruchlos.

Picrinsalpetersaurer Aether.

23) Picrinsalpetersaurer Aether bildet sich sehr leicht. Er wird wie der vorhergehende dargestellt. Er ist nur wenig in kaltem Alkohol löslich, leichter in kochendem. Er krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Blättchen, und schmilzt bei 94°; bei 300° fängt er an zu kochen, und zersetzt sich dabei. Er ist geruchlos und schmeckt brennend und bitter.

Bernsteinäther.

248. 24) Bernsteinäther, $4C10H1O\bar{S}(\bar{S} = 4C4H3O)$. Er wird auf dieselbe Weise wie der Benzoëäther dargestellt, und bildet sich schon, wenn man Alkohol mit Bernsteinsäure destillirt. Sein spec. Gewicht beträgt 1,046. Er kocht bei 214°; er riecht ungefähr wie Benzoëäther. Das spec. Gewicht seines Gases hat man zu 6,2 gefunden.

Schleimsaurer Aether.

249. 25) Schleimsaurer Aether, $4C10H1O\bar{M}u$ $(\bar{M}u 6C8H7O)$. Löst man 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. Schwefelsäure auf, mit Unterstützung von Wärme, läfst darauf die Auflösung erkalten, und versetzt sie mit 4 Th.

Alkohol, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Haufwerk von Krystallen, welche man durch wiederholtes Auflösen in heifsem Alkohol und Krystallisiren aus der gesättigten Auflösung rein erhält. Sie sind geruchlos, von 1,17 spec. Gew., schmelzen bei 158°, und erstarren wieder bei 135°; bei 170° werden sie zersetzt. Sie sind in kochendem Wasser löslich, und krystallisiren aus der Auflösung, die davon, beim Erkalten derselben, nur 2,2 p. C. zurückbehält. In Aether sind sie unlöslich, und nur in 150 Theilen kaltem Alkohol löslich. Man kann ihn auch auf dieselbe Weise, wie die vorhergehenden, darstellen.

Brenzschleimsaurer Aether.

26) Brenzschleimsaurer Aether, $4C\,10H\,1O\;\bar{p}\bar{M}u$ ($\bar{p}\bar{M}u = 10C\,6H\,5O$). Destillirt man 2 Theile Brenzschleimsäure, 4 Th. Alkohol und 1 Th. Salzsäure, giefst das Uebergegangene zu wiederholten Malen zurück, und versetzt zuletzt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich ein ölartiger Körper aus, welcher bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Destilliren reinigt man ihn. Er ist farblos, riecht entfernt wie Naphthalin, ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, hat ein spec. Gewicht von 1,297, kocht bei 208° bis 210°, und destillirt, ohne zersetzt zu werden. Das spec. Gew. desselben im gasförmigen Zustande beträgt 1,859; durch Chlor wird er zerlegt.

Aetherkamphersäure.

250. 27) Aetherkamphersäure, $4C\,10H\,1O\;\bar{C}a + \dot{H}\,\bar{C}a$ ($\bar{C}a = 10C\,14H\,3O$). Destillirt man 10 Theile Kamphersäure mit 20 Th. Alkohol und 5 Th. Schwefelsäure, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist, und giefst dann Wasser auf den Rückstand, so scheidet sich die Aetherkamphersäure als ölartiger Körper aus. Sie wird mit Wasser gewaschen, in wässerigem Kali aufgelöst, daraus durch Salzsäure gefällt, dann in Alkohol aufgelöst, und durch Verdampfen desselben rein erhalten. Sie ist farblos, schmeckt unangenehm bitter, riecht sauer, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich; ihr spec. Gewicht beträgt 1,095. Mit Wasser gekocht, zerlegt sie

sich in Kamphersäure und Kamphersäurenäther. Mit den Alkalien, der Kali-, Baryt- und Strontianerde bildet sie in Wasser lösliche Verbindungen, unlösliche mit Bleioxyd, Silberoxyd und den meisten Metalloxyden.

Kamphersaurer Aether.

28) Kamphersaurer Aether, 4C10H1O$\bar{C}$a. Unterwirft man Kampheräthersäure der Destillation, so zerlegt sie sich in Kamphersäure und kamphersauren Aether, welche beide übergehen; durch Alkohol, worin die Säure wenig, der Kamphersäurenäther leicht löslich ist, trennt man beide. Setzt man ein wenig Kali zu der Auflösung hinzu, versetzt sie nachher mit Wasser, und destillirt den ausgeschiedenen Aether, so erhält man ihn rein. Er ist ölartig, etwas dunkel gefärbt, hat einen bittern Geschmack und sehr unangenehmen, ekelerregenden Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,029. Er kocht bei 286°.

Oenanthäther.

251. 29) Oenanthäther, 4C10H1O$\bar{O}$e($\bar{O}$e=14C 26H2O). Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Th. Oenanthsäure erhitzt, so schmilzt das Gemenge zuerst zusammen; bei 150° scheidet sich auf der Oberfläche ein ölartiger Körper aus, welchen man mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali erwärmt, um die beigemengte Oenanthsäure zu entfernen. Der Aether ist dünnflüssig, von starkem Weingeruch und scharfem, unangenehmem Geschmack; sein spec. Gewicht ist 0,862. Er kocht zwischen 225° bis 230°. Sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 10,5. Durch kohlensaure Alkalien und durch Ammoniak wird er nicht verändert; durch Kochen mit wässerigem Kali wird er sogleich zerlegt.

Der Oenanthäther kommt fertig gebildet im Wein, im Branntwein, und wahrscheinlich in allen durch Gährung erzeugten alkoholhaltigen Flüssigkeiten vor; er macht einen Hauptbestandtheil des rohen Fuselöls derselben aus (s. Oenanthsäure).

Baldrianäther.

252. 30) Baldrianäther, 4C10H1O$\bar{V}$($\bar{V}$=10C 18H3O). Wenn man 5 Theile Alkohol und 2 Theile Schwefelsäure mit 4 Theilen baldriansaurem Natron destillirt, so schwimmt

schwimmt der Aether auf der übergegangenen Flüssigkeit. Durch Waschen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, wovon er nicht zersetzt wird, reinigt man ihn. Er ist farblos, hat ein spec. Gew. von 0,894, kocht bei 133°,5, riecht nach Obst und Baldrian, ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich, und wird von Kali schon kalt zersetzt, indem sich baldriansaures Kali und Alkohol bilden.

Korksaurer Aether.

253. 31) **Korksaurer Aether**, 4C10H1O$\bar{S}$u($\bar{S}$u =8C12H3O). Er wird wie der Benzoësalpetersäureäther dargestellt und gereinigt, und dann für sich destillirt, wobei er sich nicht verändert; sein spec. Gewicht ist 1,003; er kocht bei 260°; durch eine verdünnte wässerige Kaliauflösung wird er nicht zersetzt, durch eine alkoholische sehr leicht; er ist farblos, dünnflüssig, schmeckt wie ranzige Nufskerne, und riecht eigenthümlich.

Aetherarten der fettigen Säuren.

254. 32—40) Löst man Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure, Fettsäure, Elaïdinsäure oder Cocustalgsäure in Alkohol auf und leitet, indem man die Auflösung vermittelst eines Wasserbades bei deren Kochpunkt erhält, Chlorwasserstoffgas hinein, so scheidet sich der gebildete Aether sehr bald ab. Auch bilden sich, wenn man Schwefelsäure zu einer kochenden Auflösung der Säuren in Alkohol hinzusetzt, diese Aetherarten leicht; sie scheiden sich, wenn sie sich gebildet haben, aus der sauren Flüssigkeit, worin sie sehr wenig löslich sind, aus, und sammeln sich auf der Oberfläche derselben an. Den buttersauren und cocussauren Aether erhält man, wenn das Natronsalz der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterworfen wird. Der talgsaure Aether ist fest. Aus der alkoholischen Auflösung kann man ihn in Krystallen erhalten; er schmilzt bei 30°, und zersetzt sich bei der Destillation. Seine Zusammensetzung, so wie die der elaïdinsauren, ist noch zweifelhaft. Die andern Aetherarten sind wie die gewöhnlichen zusammengesetzt. Der margarinsaure Aether läfst sich ohne Zersetzung nicht destilliren; auch durch koh-

lensaures Natron wird er zersetzt. Der ölsaure Aether läſst sich von Oelsäure durch Alkohol reinigen, worin diese leicht, er jedoch nur wenig löslich ist; er ist nicht destillirbar. Den fettsauren Aether wäscht man mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron; er läſst sich destilliren und wird bei —9° fest. Der cocustalgsaure Aether ist dünnflüssig und riecht wie Aepfel. Von einer wässerigen Auflösung von Kali werden die Aether der fettigen Säuren im Allgemeinen nur sehr wenig angegriffen, von einer alkoholischen jedoch sogleich zersetzt.

Chlorwasserstoffäther (Chloräthyl, leichter Salzäther).

255. 41) Chlorwasserstoffäther, Salzäther, 4C10H2Cl. Der Salzäther, welchen man zum Unterschiede von einer andern Verbindung, die ich bei der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol anführen werde, leichten Salzäther genannt hat, stellt man dar, indem man 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theile Alkohol mischt, die Flüssigkeit auf 12 Theile Kochsalz gieſst, und es damit in einem Kolben erwärmt, oder indem man in Alkohol, welchen man sehr kalt hält, so lange Chlorwasserstoffgas hineinleitet, als noch etwas absorbirt wird, und die Flüssigkeit in einen Kolben, welchen man in ein Wasserbad stellt, hineingieſst. Aus dem Kolben geht zuerst ein Rohr in einen anderen Kolben, bis unter das Wasser, welches darin enthalten ist, wie bei der Aetheringasdarstellung das Rohr *c*, und vermittelst eines Rohres steht diese Flasche mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung (s. 278.). Alkohol und Säure, welche mit dem Aether übergehen, werden vom Wasser, welches man bei einer Temperatur von ungefähr 30° erhält, aufgelöst, und der Aether entweicht; bei 15° kann man ihn als Gas unter Glocken über Wasser auffangen. Man muſs deswegen den Abkühlungsapparat mit Schnee oder Eis füllen, und eben so das Gefäſs, in welches er hineintröpfelt. Der Salzäther wird mit einer verdünnten Kaliauflösung gewaschen, bis er nicht mehr sauer ist, und dann in demselben Apparat, wie der Aether, noch einmal überdestillirt, unter sorgfältiger Abkühlung.

Der leichte Salzäther ist farblos, von scharfem Ge-

schmack und gewürzhaftem Geruch; er kocht bei 12°,5; sein spec. Gewicht ist 0,84. Er ist in 50 Theilen Wasser und in allen Verhältnissen in Alkohol löslich. Man muſs ihn in gut verschlossenen oder zugeblasenen Glasgefäſsen aufbewahren.

Von den Alkalien wird er langsam zerlegt, indem sich ein Chlormetall und Alkohol bildet; durch ein dunkelglühendes Rohr geleitet, zerfällt er in gleiche Maaſse Aetheringas und Chlorwasserstoffgas. Dieselbe Zusammensetzung findet man auch durch andere Zerlegungsmethoden. Sein spec. Gewicht im luftförmigen Zustande beträgt 2,235; es ist also 1 Maaſs Salzäthergas = 1 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Chlorgas.

Bromwasserstoffäther (Bromäthyl).

256. 42) **Bromwasserstoffäther**, 4C10H2Br, erhält man, wenn man zu 40 Theilen Alkohol von 0,84 spec. Gewicht 1 Theil Phosphor setzt, und dazu 7 bis 8 Theile Brom tröpfelt; es bildet sich Phosphorbrom, welches sich in phosphorichte Säure und Bromwasserstoffsäure zerlegt, die bei der Destillation auf den Alkohol einwirkt. Das Gemisch destillirt man bei gelinder Wärme. Durch Wasser entfernt man den Alkohol, durch eine schwache alkalische Lösung die Säure. Dieser Aether ist sehr flüchtig, schwerer als Wasser, farblos, von ätherischem Geruch, und in Alkohol in jedem Verhältniſs löslich; er läſst sich unzersetzt unter Wasser aufbewahren.

Jodwasserstoffäther (Jodäthyl).

257. 43) **Jodwasserstoffäther**, 4C10H2J, bildet sich, wenn man 5 Th. Jodphosphor mit 2 Th. Alkohol von 0,841 übergieſst und bei gelinder Wärme destillirt. Durch Wasser scheidet man den Aether ab. Er ist farblos und von ätherischem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,92; er kocht bei 64°,8.

Von Alkalien wird er nur unbedeutend zersetzt; an der Luft wird er etwas roth. Das spec. Gewicht seines Gases beträgt 5,4; es ist also in 1 M. Jodäthergas, 1 M. Kohlenstoffgas, $2\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Jodgas enthalten.

Schwefelwas-

258. 44) **Schwefelwasserstoffäther**, 4C10H1S.

serstoffäther (Schwefeläthyl).

Wenn man zu einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium in Alkohol Salzäther hinzusetzt oder in Gasform hineinleitet, so sondert sich nach einiger Zeit Chlorkalium aus. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, und versetzt das zuerst Uebergegangene mit Wasser, so scheidet sich auf der Oberfläche desselben der Aether ab, den man durch Waschen mit Wasser und vermittelst Chlorcalcium rein erhält; er riecht wie *Asa foetida*, ist dünnflüssig, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 73°, und hat ein specifisches Gewicht von 0,825.

Zweifach-Schwefelwasserstoffäther (Schwefeläthyl).

45) Zweifach - Schwefelwasserstoffäther, 4C 10H 2S. Destillirt man 2 Theile Fünffach-Schwefelkalium und 3 Theile ätherschwefelsaures Kali mit eben so vielem Wasser, so geht mit den Wasserdämpfen unreiner Aether über. Den Rückstand destillirt man zu wiederholten Malen mit Wasser, so lange noch von dem Aether übergeht. Den Aether wäscht man mit Wasser, destillirt ihn über Chlorcalcium, und das Uebergegangene unterwirft man so lange einer wiederholten Destillation, indem man die Temperatur von 180° nicht übersteigt, bis man eine Flüssigkeit erhält, die bei 151° kocht. Er riecht sehr unangenehm, wie Knoblauch, schmeckt anhaltend süfs, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, hat dasselbe spec. Gewicht wie das Wasser, und wird von einer kochenden, concentrirten Kaliauflösung zersetzt. Verbindungen, welche mehr Schwefel enthalten, scheinen nicht zu existiren.

Aetherschwefelwasserstoffsäure.

Darstellung.

259. 46) Aetherschwefelwasserstoffsäure, 4C 10H 1S + HS (H = 2H). Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Schwefelbarium an ätherschwefelsaurer Baryterde etwas mehr hinzu, als nothwendig ist, damit die Bariummenge in beiden Verbindungen gleich ist, und destillirt die Flüssigkeit, so geht mit dem Wasser zugleich die Säure, welche auf dem Wasser schwimmt, über, und in der Retorte bleibt schwe-

felsaure Baryterde zurück, $BaS + HS$ und $\dot{Ba}\dddot{S} + 4C10H1O\ddot{S} = 2\dot{Ba}\ddot{S}$ und $4C10H1S + HS$. Da bei der Destillation etwas weinschwefelsaure Baryterde und etwas schwefelwasserstoffsaures Schwefelbarium zerlegt wird, ohne dafs diese Verbindung sich bildet, auch noch andere Zersetzungen Statt finden mögen, so enthält diese ätherartige Flüssigkeit noch fremde Beimengungen, unter anderen Schwefelwasserstoff. Von diesen Beimengungen reinigt man sie fast vollständig, wenn man sie einige Male mit Wasser, welches man erneuert, schüttelt, eine Zeit lang über Chlorcalciumstücke stehen läfst, und dann, bis man eine Temperatur von 112° erreicht, destillirt. Das Uebergegangene schüttelt man mit ätherschwefelwasserstoffsaurem Schwefelquecksilber, bis es keinen Rückhalt von Schwefelwasserstoff mehr zeigt, destillirt dann über, und wiederholt diese Destillation.

260. Sehr leicht erhält man diese Verbindung, wenn man eine Kaliauflösung von 1,3 specifischem Gewichte, welche man mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt, und eine Auflösung von weinschwefelsaurer Kalkerde von derselben Concentration in einem Wasserbade auf ähnliche Weise, wie bei der Aetherrectification den Äther, der Destillation unterwirft. Das Uebergegangene enthält wenig Schwefelwasserstoff; man reinigt es auf die angeführte Weise. Statt ätherschwefelsaurer Kalkerde kann man auch Chlorwasserstoffäther anwenden; es bildet sich dann nur Chlorkalium und Aetherschwefelwasserstoffsäure, $KS + HS$ und $4C10H2Cl = K2Cl$ und $4C10H1S + HS$.

261. Noch reiner erhält man sie, wenn man die reine Quecksilberverbindung mit Schwefelwasserstoff auf eine ähnliche Weise, wie das Cyanquecksilber (s. Cyanwasserstoff), zerlegt. Die so erhaltene reine Aetherschwefelwasserstoffsäure ist eine ätherartige Flüssigkeit von einem durchdringenden, lauchartigen Geruch und süfslichen Geschmack; sie hat ein spec. Gewicht von 0,84, wird erst unter —22° fest, und kocht, mit Platin in Berührung,

Eigenschaften.

bei 36°. In Alkohol und Aether löst sie sich in jedem Verhältnifs; in Wasser ist sie nur sehr wenig löslich.

Im Allgemeinen werden die Metalloxyde, Chlormetalle u. s. w., welche vom Schwefelwasserstoff zerlegt werden, auch leicht von dieser Säure zerlegt, indem sich Wasser und ätherschwefelwasserstoffsaure Schwefelmetalle bilden. Auf Quecksilberoxyd wirkt sie augenblicklich und sehr heftig ein, eben so auf Goldoxyd und andere Oxyde dieser Klasse. Die Quecksilberverbindung ist farblos, schmilzt bei 85° bis 87°, und ist fettig anzufühlen. Aus einer genauen Untersuchung dieser Quecksilberverbindung hat sich ergeben, dafs sie aus Hg 2S 4C 10H besteht.

Zusammensetzung derselben.

Da diese Verbindung durch Zersetzung des Quecksilberoxyds und der Wasserstoffverbindung entstanden ist, wobei 2 Atome Wasserstoff an 1 Atom Sauerstoff des Quecksilberoxyds abgegeben worden sind, so besteht die Säure aus 4C 10H 2S 2H, welches Resultat auch die Analyse der reinen Säure gegeben hat; sie besteht ohne Zweifel aus Schwefelwasserstoff, verbunden mit dem Einfach-Schwefelwasserstoffäther (Einfach-Schwefeläthyl), zu dem sie sich also verhält, wie die Aetheroxalsäure zum Oxaläther.

Das spec. Gewicht der gasförmigen Säure beträgt 2,16; es besteht demnach 1 M. derselben aus $\frac{1}{6}$ M. Schwefel, 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas, oder aus 1 M. Schwefelwasserstoffgas und 1 M. Aetheringas. Der Schwefelwasserstoffäther enthält dagegen auf 1 M. Aetheringas $\frac{1}{2}$ M. Schwefelwasserstoffgas. Mehrere Aetherschwefelwasserstoff - Schwefelmetalle werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem ein Schwefelmetall sich ausscheidet und Aetherschwefelwasserstoffsäure sich bildet, auf dieselbe Weise, wie die benzinschwefelsaure Baryterde durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Die Säure ist von ihrem Entdecker Mercaptan (*mercurium captans*) genannt worden.

Schwefelichtsaures Schwefeläthyl.

262. 47) **Schwefelichtsaures Schwefeläthyl.** Erwärmt man einen Ueberschufs von Aetherschwefelwasserstoffsäure mit verdünnter Salpetersäure, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, indem sich eine Auflösung von Stickstoffoxyd in Aetherschwefelwasserstoffsäure bildet, welches man durch Erhitzen daraus wieder entfernen kann; darauf fällt nach einiger Zeit ein ölartiger Körper zu Boden. Man setzt dann so lange noch Salpetersäure hinzu, bis die Aetherschwefelwasserstoffsäure vollständig zersetzt ist; darauf versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, wäscht den ölartigen Körper mit Wasser, und destillirt ihn damit. Er ist farblos, riecht höchst unangenehm, wie Zwiebeln, hat ein specifisches Gewicht von 1,24, kocht zwischen 130° bis 140°, und zersetzt sich dabei. Er besteht aus $4C10H2S2O (= 4C10H1S + \ddot{S})$, so dafs er sich also gebildet hat, indem der Schwefelwasserstoff der Säure sich zu schweflichter Säure oxydirt hat.

Zweifach-Schwefeläthylschwefelsäure.

263. **Zweifach-Schwefeläthylschwefelsäure.** Wird das schwefelichtsaure Schwefeläthyl mit einer Kaliauflösung erwärmt, so scheidet sich Doppelt-Schwefeläthyl aus, und Alkohol bildet sich; und wenn man die Auflösung mit Kohlensäure sättigt, sie eindampft und mit Alkohol auszieht, welcher das kohlensaure Kali ungelöst zurückläfst, so erhält man, wenn man den Alkohol verdampfen läfst, ein an der Luft zerfliefsendes Salz, welches bei 140° getrocknet aus $2\dot{K} + 4C10H2S2\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$ besteht.

Sulfäthylschwefelsäure.

264. **Sulfäthylschwefelsäure.** Läfst man so lange ziemlich verdünnte Salpetersäure auf Aetherschwefelwasserstoffsäure einwirken, als noch eine Oxydation Statt findet, so wird diese, indem sich kaum eine Spur von Schwefelsäure bildet, in Sulfäthylschwefelsäure umgeändert. Durch Abdampfen verjagt man die Salpetersäure; den Rückstand löst man in Wasser auf, und sättigt ihn mit kohlensaurer Baryterde. Beim Abdampfen der filtrirten Auflösung erhält man die sulfäthylschwefelsaure Baryterde in schönen Krystallen. Durch vorsichtiges Aus-

fällen der Baryterde mit Schwefelsäure kann man die Säure rein erhalten; aus der syrupsdicken Auflösung erhält man sie nach einiger Zeit in Krystallen. Sie löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Wasser auf; sie ist nicht flüchtig. Ihre Salze sind in Wasser löslich. Viele davon kann man gut krystallisirt erhalten, wie z. B. das Kalk-, das Bleioxyd-, das Kupferoxyd- und das Zinkoxydsalz; die meisten sind in Alkohol löslich. Sie können ziemlich stark erhitzt werden, ehe sie sich zersetzen. Das krystallisirte Barytsalz besteht aus $\dot{Ba} + 4C\,10H\,2S\,4O + \dot{H}$. Das Krystallisationswasser verliert es schon bei 100°.

Die Säure hat sich demnach gebildet, indem die Aetherschwefelwasserstoffsäure so viel Sauerstoff aufgenommen hat, als nöthig ist, damit der Wasserstoff zu Wasser, und der Schwefel zu schweflichter Säure oxydirt wird.

Cyanwasserstoffäther.

265. 48) Cyanwasserstoffäther, 4C 10H 2Cy (Cy=NC). Destillirt man ätherschwefelsauren Baryt mit Cyankalium, so erhält man eine farblose, ätherische Flüssigkeit, welche stark nach Knoblauch riecht, giftig ist, wenig löslich in Wasser, aber in Alkohol in jedem Verhältnifs, und bei 82° kocht; ihr spec. Gewicht ist 0,787. Mit Quecksilberoxyd giebt sie Cyanquecksilber, Cyanwasserstoff und Alkohol.

Selenwasserstoffäther.

49) Selenwasserstoffäther, 4C 10H Se. Man erhält ihn, wenn man Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali destillirt; er gleicht dem Schwefelwasserstoffäther.

Tellurwasserstoffäther.

50) Tellurwasserstoffäther, 4C 10H Te. Trägt man in eine erwärmte Auflösung von ätherschwefelsaurem Baryt Tellurkalium ein, und destillirt die Flüssigkeit, so geht mit dem Wasser der Aether als eine gelbrothe Flüssigkeit über, die schwerer als Wasser und nur wenig darin löslich ist; sie kocht über 100°, ist sehr giftig, und an der Luft oxydirt sich das Tellur derselben zu tellurichter Säure.

Als Anhang können hier noch folgende Verbindungen, wegen ihrer Beziehung zu den vorhergehenden, angeführt werden:

Carbylsulphat.

266. 51) **Carbylsulphat.** Stellt man in ein Glasgefäfs, worin wasserfreie Schwefelsäure enthalten ist, ein offenes Rohr mit wasserfreiem Alkohol, und verschliefst es darauf mit einem Glasstöpsel, so bilden sich, sowohl in dem grofsen Gefäfse als in dem Rohre, Krystalle, $4C8H+4\dddot{S}$, indem sowohl der Alkohol als die Schwefelsäure sich verflüchtigen und langsam mit einander verbinden. Die Krystalle aus dem Rohre legt man auf eine erwärmte Thonplatte, und läfst sie unter der Glocke der Luftpumpe trocknen. Vorsichtig erhitzt, schmelzen sie ohne zersetzt zu werden; beim Erkalten erstarren sie zu einer krystallinischen Masse.

Aethionsäure.

267. 52) **Aethionsäure.** Läfst man diese Krystalle langsam Wasser anziehen, so ändern sie sich in eine Säure, Aethionsäure, um, aus der man die Krystalle nicht wieder erhalten kann. Am besten erhält man diese Säure, indem man die Krystalle und die Masse in der Flasche mit Weingeist übergiefst und dazu Wasser setzt, um jede Erwärmung zu verhüten. Man sättigt die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt; die Auflösung enthält aethion- und isaethionsauren Baryt. Sie wird bei einer niedrigen Temperatur abgedampft, bis sich von dem aufgelösten Salz etwas ausscheidet; dann setzt man Alkohol hinzu, wodurch der aethionsaure Baryt gefällt wird. Durch Auflösung in Wasser und Fällen mit Alkohol kann man ihn ganz rein erhalten; er ist in 10 Theilen kaltem Wasser löslich, das trockne Salz, $2\dot{Ba}\dddot{S}+4C10H1O+2\dddot{S}$ wird bei 100° zersetzt, und die verdünnte Auflösung kann man kochen, ohne dafs sie zersetzt wird.

Das Kali-, $2\dot{K}\dddot{S}+4C10H1O+2\dddot{S}$, das Natron-, $2\dot{Na}\dddot{S}+4C10H1O+2\dddot{S}+\dot{H}$, und das Ammoniaksalz erhält man, wenn man das Barytsalz mit schwefelsaurem Kali oder Ammoniak zersetzt und die Auflösung abdampft, in schönen Krystallen; das Natronsalz kann man bis 150°, wobei es sich zersetzt, erhitzen, ohne dafs es sein Krystallwasser abgiebt. Wenn man zu wasserfreier Schwefelsäure

Aetheringas geleitet, und Carbylsulphat, welches mit Wasser gekocht Isaethionsäure gab, erhielt, so kann dieses vielleicht von einer Beimengung des Aetheringases herrühren, oder unter nicht gehörig angegebenen Umständen Statt finden, da das reine Aetheringas über Quecksilber nur unbedeutend von der wasserfreien Schwefelsäure absorbirt wird.

Isaethionsäure.

268. 53) Isaethionsäure. Die Aethionsäure zerlegt sich selbst in einer sehr verdünnten Auflösung bei 100° in Schwefelsäure und Isaethionsäure. Am besten bereitet man sie, wenn man vorsichtig bei der niedrigsten Temperatur, welche man erhalten kann, Aether oder absoluten Alkohol in Tropfen zu wasserfreier Schwefelsäure hinzusetzt, die Auflösung mit Wasser versetzt und eine Zeit lang kocht, wodurch die Aetherschwefelsäure, welche sich gebildet hat, zersetzt, die Isaethionsäure jedoch nicht verändert wird. Die Flüssigkeit sättigt man mit kohlensaurer Baryterde, und die filtrirte und im Wasserbade abgedampfte concentrirte Auflösung übergieſst man mit Alkohol, worin der isaethionsaure Baryt löslich ist. Die isaethionsauren Salze erhält man, wie die ätherschwefelsauren, und die Säure durch Ausfällen der Baryterde aus der Auflösung des Salzes durch Schwefelsäure; unter der Luftpumpe läſst sie sich zur Syrupsdicke eindampfen. Sie ist eine starke Säure.

Das Barytsalz läſst sich bis über 200° erwärmen, ohne sich zu zersetzen; bei 320° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben; stärker erhitzt, zersetzt es sich. Das Kupfersalz kann man in Krystallen erhalten. Am leichtesten krystallisirt das Kalisalz; bis 200° erhitzt, verliert es nicht an Gewicht. Das isaethionsaure Kalisalz ist genau so zusammengesetzt, wie das ätherschwefelsaure Salz. Auch sind die übrigen isaethionsauren Salze, z. B. das Baryt- und Kupfersalz, welche man, ohne daſs sie sich zersetzen, bis alles Wasser, was sie abgeben, fortgegangen ist, erhitzen kann, nach demselben Verhältniſs wie die ätherschwefel-

sauren zusammengesetzt. Dafs kein Wasser in den isaethionsauren Salzen zurückbleibt, ersieht man aus dem Verhalten des Kalisalzes am besten, welches bis zu 350° erhitzt werden kann, bei welcher Temperatur es schmilzt, ohne zersetzt zu werden.

Erhitzt zersetzt sich die Säure, Aether wird dabei jedoch nicht gebildet. Erhitzt man das aethionsaure und isaethionsaure Kali mit einem Ueberschufs von Kali, und zieht die Masse nachher mit Wasser aus, so enthält die Auflösung etwas schwefelichte Säure; diese bildet sich jedoch nur in geringer Menge, denn wenn man das Gemenge bis zum Schmelzen erhitzt und darauf mit Wasser auszieht, so ist fast eben so viel Schwefelsäure in der Auflösung enthalten, als wenn aller Schwefel in den Salzen zu Schwefelsäure oxydirt wäre, und nur sehr wenig Schwefelkalium. Beim gelinden Erhitzen findet also dasselbe Statt, wie bei der Benzoëschwefelsäure, ein geringer Theil der Verbindung wird so zersetzt, als wenn sie für sich erhitzt würde, und die schwefelichte Säure verbindet sich, statt dafs sie sonst, wenn man das Salz für sich erhitzt, frei entweicht, mit dem zunächstliegenden Kali, so dafs in dieser Säure keine Unterschwefelsäure enthalten ist.

Aetherschwefelkohlenstoffsäure (Xanthogensäure).

269. 54) Aetherschwefelkohlenstoffsäure, $4C10H10 + 2H10 + 2 \cdot C2S$. Löst man Kali in wasserfreiem Alkohol auf, und setzt allmählig, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, eine Auflösung von Schwefelkohlenstoff in Alkohol hinzu, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung ein neutrales, in Nadeln krystallisirendes Salz, nämlich eine Verbindung von Kali mit Aetherschwefelkohlenstoffsäure; die Natronverbindung kann man auf dieselbe Weise erhalten.

Darstellung.

Eigenschaften der Salze derselben.

Viele Verbindungen von Metalloxyden mit der Säure erhält man, wenn man die Auflösungen der Salze derselben mit dem Kalisalze fällt; krystallinisch erhält man das Bleisalz, wenn man die alkoholische Auflösung des Kalisalzes mit einer alkoholischen

Auflösung des essigsauren Bleioxyds fällt. Die Bleiverbindung wird nur schwierig durch verdünnte Schwefelsäure und nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; eine alkoholische Auflösung desselben wirkt nur langsam, Schwefelbarium dagegen sogleich zersetzend ein. In verdünnter Luft kann man den Salzen schon alles, was an Wasser daraus abgeschieden werden kann, entziehen; das Kalisalz kann sogar nachher bis 200° erhitzt werden, ohne dafs Wasser weggeht.

Die Salze zersetzen sich erhitzt und geben unter anderen Producten auch Aetherinschwefelwasserstoffsäure; weil einige derselben, z. B. das Kupferoxydulsalz, eine gelbe Farbe haben, so ist diese Säure von ihrem Entdecker Xanthogensäure genannt worden.

Eigenschaften der Säure.

270. Die Säure erhält man rein, wenn man eine concentrirte Auflösung des Kalisalzes in einem hohen Cylinder mit verdünnter Salzsäure versetzt, und dann das Drei- bis Vierfache an Wasser allmählig zusetzt, so dafs sich dadurch die Säure als ölartige Flüssigkeit senkt; dann setzt man das Funfzigfache an Wasser zu, um das Chlorkalium und die Salzsäure wegzunehmen, und spült die Säure ab. Die Temperatur, wobei dieses geschieht, mufs so niedrig als möglich sein. Die Säure ist farblos, von eigenthümlichem Geruch, schwerer als Wasser, röthet und bleicht nachher das Lackmuspapier, und treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien und Erdarten aus.

Zusammensetzung derselben.

271. Setzt man die reine Säure einer Temperatur von 24° aus, so zersetzt sie sich unter Erwärmung in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, ohne dafs ein anderes Product dabei gebildet wird. Wird die Säure an Basen gebunden, so scheiden sich 2 Maafs Wasserstoffgas und 1 Maafs Sauerstoffgas als Wasser aus. Schwer ist es, mit Bestimmtheit zu entscheiden, wie man sich diese Säure zusammengesetzt zu denken hat; doch geht aus der Vergleichung mit den sauren Aetherarten hervor, dafs der

Schwefelkohlenstoff sehr wahrscheinlich die Stelle einer Säure vertritt.

Aetherkali.

272. 55) Aetherkali. Läfst man auf Alkohol so lange Kalium einwirken, als Wasserstoffgas sich entwickelt, so bleibt zuletzt eine weifse, krystallinische Masse zurück, aus welcher man, wenn man sie eine Zeit lang bei einer Temperatur, welche etwas höher als 100° ist, erhält, den beigemengten Alkohol entfernen kann. Erhitzt schmilzt sie zuerst; stärker erhitzt, wird sie zersetzt; mit Wasser übergossen, zerlegt sie sich damit zu Kali und Alkohol. Aethernatron stellt man auf dieselbe Weise dar.

Der Aether.

Eigenschaften des Aethers.

273. Der Aether ist farblos, sehr dünnflüssig bei der gewöhnlichen Temperatur, von einem eigenthümlichen Geruch und Geschmack, hat bei 12°,5 ein specifisches Gewicht von 0,724, fängt bei — 31° an in Blättchen zu krystallisiren, und bildet bei — 44° eine feste, weifse, krystallinische Masse; unter dem mittleren Barometerdruck kocht er bei $35\frac{1}{2}$°. Das specifische Gewicht des Aethergases hat man zu 2,586 gefunden. Nach einer genauen Untersuchung besteht der Aether in 100 Theilen aus 65,31 Kohlenstoff, 13,33 Wasserstoff und 21,36 Sauerstoff. Berechnet man daraus die Zusammensetzung dem Maafse nach, so erhält man:

$$1\text{ Mfs. Aethergas} = 2{,}586 = \begin{cases} 2\text{ Mfs. Kohlenstoffgas} = 2\cdot 0{,}8438 = 1{,}6876 \\ 5\ \text{ - }\ \text{Wasserstoffgas} = 5\cdot 0{,}0688 = 0{,}3440 \\ \frac{1}{2}\ \text{ - }\ \text{Sauerstoffgas} = \frac{1{,}1026}{2} = 0{,}5513 \end{cases}$$

$$\overline{2{,}5829.}$$

274. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und brennt mit einer leuchtenden Flamme, welche an kalte Körper Rufs (Kohle) absetzt. Er verdampft, der Luft ausgesetzt, leicht, da er sehr flüchtig ist, und mengt sich mit ihr als Aethergas. Kommt in ein solches Gemenge ein brennender Körper, so entsteht eine heftige Detonation, indem sich Kohlenstoff und Wasserstoff des Aether-

gases mit dem Sauerstoffe der Luft verbinden. Häufige Unglücksfälle sind schon durch diese Detonation veranlafst worden, so dafs man sich in dieser Hinsicht sehr in Acht zu nehmen hat.

Will man den Aether rein aufbewahren, so mufs man ihn in kleine Glasgefäfse, deren Hals in eine Spitze ausgezogen ist, hineinbringen; die Spitze schmilzt man zu, sonst verdampft er theils, theils zieht er aus der Luft Sauerstoff an und bildet Essigsäure.

Der Aether löst etwas Wasser auf und ist in 9 Theilen Wassers löslich; setzt man aber mehr Aether zum Wasser hinzu, so schwimmt er oberhalb der Auflösung.

Alkohol und Aether mischen sich in jedem Verhältnisse. Die sogenannten Hoffmannschen Tropfen bestehen aus 1 Theil Aether von 0,76 und 3 Theilen Alkohol von 0,83.

Der Aether löst verschiedene Substanzen auf, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Man kann sich daher des Aethers, wie des Alkohols, zu vielen chemischen Trennungen bedienen, welche bei den Substanzen selbst, bei welchen man sie anwendet, angeführt werden.

275. Setzt man Aether zu Schwefelsäure hinzu, so löst die Schwefelsäure ihn auf, bis man $3\frac{1}{2}$ Theile davon hinzugesetzt hat. Setzt man mehr hinzu, so bilden sich zwei Schichten; die obere besteht aus Aether, der etwas Schwefelsäure aufgelöst enthält, die andere aus einer Auflösung von Aether und Schwefelsäure.

Den Aether erhält man aus dem Alkohol.

276. Der Aether wird durch die Zersetzung des Alkohols vermittelst verschiedener Säuren und Chlorverbindungen gebildet. Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethers mit der des Alkohols, so erhält man 1 Maafs Aethergas, wenn man von 2 Maafs Alkohol 1 Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas, also 1 Maafs Wassergas, wegnimmt.

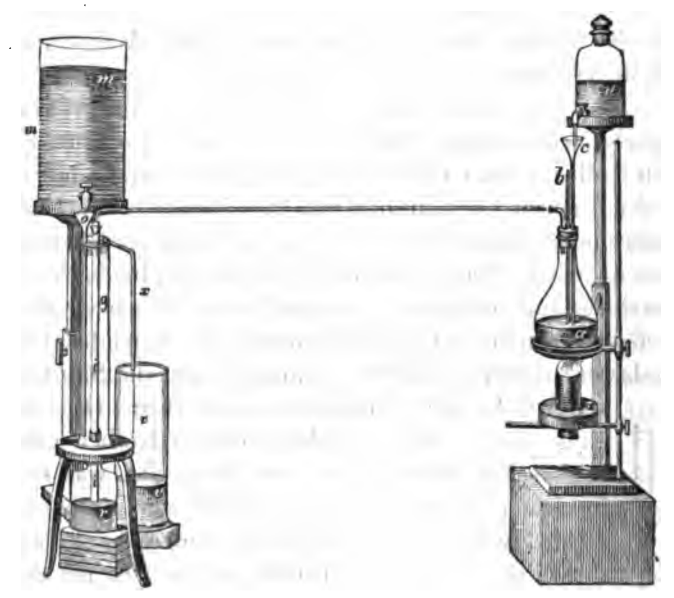
2 M. Alkoholg.	=	2 M. Kohlenstoffg.,	6 M. Wasserstoffg.,	1 M. Sauerstoffg.
1 M. Wasserg.	=		1 - -	$\frac{1}{2}$ - -
1 M. Aetherg.	=	2 M. Kohlenstoffg.	5 M. Wasserstoffg.,	$\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg.

Da nun das Gewicht von 2 Maafs Alkoholgas sich zu 1 Maafs Aethergas wie 2 · 1,6015 : 2,5829, und zu 1 Maafs Wassergas wie 2 · 1,6015 : 0,6201 verhält, so geben 100 Theile Alkohol dem Gewichte nach 8,064 Aether und 19,36 Wasser.

Der Apparat zur Darstellung des Aethers.

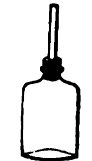
277. Man wendet, um die Darstellung des Aethers vermittelst Schwefelsäure zu beobachten, am bequemsten einen Kolben *a* an, welchen man durch eine Lampe erhitzen und mit einem Kork, in den man drei Löcher gebohrt hat, verschliefsen kann; durch das eine Loch geht ein Thermometer *b*, um die Temperatur der Flüssigkeit zu beobachten; durch das andere ein Rohr mit dem Trichter *c*, um aus dem Gefäfse *d* fortdauernd Alkohol in den Kolben hineintröpfeln zu lassen; durch das dritte ein Rohr, woraus die Substanzen, welche sich verflüchtigen, entweichen. Das eine Ende dieses Rohres, welches in den Kolben geht, mufs schief abgeschliffen sein, damit das, was sich in dem perpendiculären Theile bis zum Knie verdichtet, wieder in den Kolben heruntertröpfelt, wie diese Figur es zeigt, und nichts mechanisch mit den Dämpfen übergerissen wird. Das andere Ende dieses Rohres, welches sehr dünn und lang sein mufs, steckt man vermittelst eines Korkes in ein weiteres Glasrohr *i*, das zum Erkalten der verflüchtigten Verbindung dient. Das Rohr *i* nämlich geht durch einen mit Wasser gefüllten Cylinder *g*, dessen Boden durchbohrt ist, und worin es vermittelst eines Korkes wasserdicht eingepafst wird. Das obere Ende des Rohres ragt ein Wenig aus dem Wasser heraus, und das untere steht so weit unten aus dem Cylinder heraus, dafs es bis auf den Boden der gröfsten Flasche *r* geht, in welcher man das Uebergegangene auffangen will. Das Gestell, worauf der Cylinder steht, mufs doppelt so hoch sein, als die Höhe dieser Flasche beträgt, damit man die Flasche *r*, wenn sie sich gefüllt hat, bequem fortnehmen kann. Man stellt sie auf kleine Brettchen, und zwar zuerst so hoch, dafs das Rohr bis nahe auf ihren Boden geht, und nimmt von

Zeit zu Zeit, so wie die übergegangene Flüssigkeit zunimmt, ein Brettchen weg. In den Cylinder *g* stellt man



ein Rohr *o* hinein, welches oben mit einem Trichter versehen ist, in den man aus dem mit kaltem Wasser gefüllten Gefäfs *m* davon hineinfliefsen läfst; dieses Wasser fliefst unten auf den Boden, und drängt das im Cylinder befindliche Wasser in die Höhe, welches durch ein Rohr *x* in das Gefäfs *v* abfliefst. Es fliefst also das kalte Wasser den von oben in das Rohr einströmenden flüchtigen Substanzen entgegen, und erkaltet sie so vollständig, dafs bei der Destillation von sehr flüchtigen Substanzen, z. B. von Aether oder Schwefelkohlenstoff, fast gar kein Verlust Statt findet; je nachdem das Zuströmen des kalten Wassers langsamer oder geschwinder Statt finden soll, öffnet man den Hahn des Gefäfses *m* mehr oder weniger. Will man den Aether oder andere flüchtige Substanzen aus einem Gefäfs in ein anderes giefsen, so verschliefst man

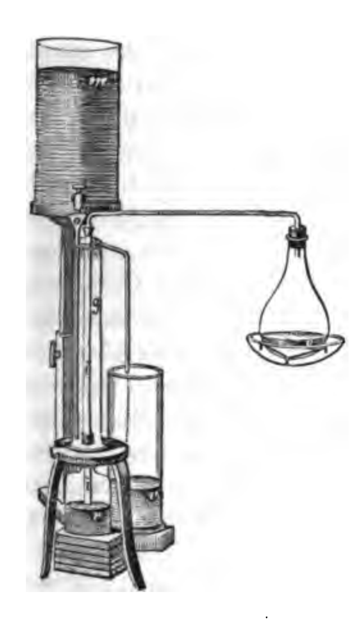
Wie man flüchtige Substanzen aus einem Gefäfs ins andere giefst,



man es durch einen Kork, in welchen ein langes weites Rohr nur ein Wenig hineingeht. Dieses Rohr steckt man in das andere Gefäfs hinein, drückt den Hals desselben auf den Kork, und kehrt sie alsdann beide rasch um.

Destillation derselben.

278. Will man flüchtige Substanzen durch Destillation reinigen, z. B. den rohen Aether, so schüttet man ihn auf die angeführte Weise in einen Kolben *o*, welchen man in eine Schaale mit Wasser stellt, auf deren Boden man einen Triangel von Eisen legt, damit der Kolben den Boden der Schaale nicht berührt, weil dadurch ein Stofsen entsteht. Den Kolben verschliefst man sogleich mit dem Rohre, welches mit dem Abkühlungsapparat in Verbindung steht. Will man die Temperatur bei dieser Destillation beobachten, so kann man in den Kork noch ein Loch einbohren und ein Thermometer durchstecken. Die Schaale erwärmt man mit einer Spirituslampe.



Darstellung des Aethers.

279. In den Kolben *a* (s. 277.) giefst man zuerst wasserfreien Alkohol, und nachher die verdünnte Schwefelsäure, indem man den Alkohol in eine wirbelnde Bewegung bringt, um das zu starke Erhitzen der Flüssigkeit an einzelnen Punkten zu verhüten, in einem dünnen Strahl hinein, wobei die Temperatur der Flüssigkeit steigt. Zu 100 Theilen Schwefelsäure, welche schon 18,5 Theile Wasser enthalten, setzt man 20 Theile Wasser, also etwas mehr, als schon darin enthalten ist, und auf 100 Theile concentrirter Schwefelsäure nimmt man 50

Theile wasserfreien Alkohol. Die Flüssigkeit erwärmt man so lange, bis ihr Kochpunkt 140° beträgt, und bemerkt, indem man einen Streifen an zwei entgegengesetzte Seiten des Kolbens anklebt, den Stand der Flüssigkeit. Man läfst dann den Alkohol aus dem Gefäfse *d* zufliefsen, und regulirt das Zuströmen so, dafs der Kochpunkt der Flüssigkeit sich nicht verändert, indem man, wenn die Temperatur unter 140° sinkt, weniger, wenn die Temperatur steigt, mehr Alkohol zufliefsen läfst. Bestimmt man, wenn man 6 Unzen Schwefelsäure, $1\frac{1}{2}$ Unzen Wasser und 2 Unzen Alkohol genommen hat, jedes Mal, sobald zwei Unzen übergegangen sind, das specifische Gewicht des Uebergegangenen, so ist das der ersten beiden Unzen 0,780, das der beiden folgenden 0,788, und so nimmt es allmählig zu bis 0,798, welches gewöhnlich schon bei der neunten oder zehnten Unze eintrifft; nachher bleibt es constant. Das geringere specifische Gewicht der ersteren Unzen rührt davon her, dafs die Schwefelsäure noch etwas mehr Wasser aufnimmt. Dieses constante specifische Gewicht ist fast genau das des angewandten Alkohols. Leitet man die Operation auf die angeführte Weise, so kann man so viel Alkohol in Aether umändern, als man will, indem die Schwefelsäure sich nicht verändert, und nur so viel von derselben fortgeht, als mit den Aetherdämpfen sich verflüchtigt, oder durch die dem Alkohol beigemengten fremden Bestandtheile zersetzt wird.

Zusammensetzung des rohen Aethers.

280. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Aether, welcher etwas Alkohol und Wasser, und die untere Wasser ist, welches Alkohol und Aether aufgelöst enthält. Sie beträgt dem Gewichte nach gerade so viel, wie der angewandte Alkohol, wenn man sorgfältig verhütet, dafs sich nichts in die Luft verflüchtigt. Wenn man das Uebergegangene in einen Kolben giefst und es in einem Wasserbade der Destillation, wie ich vorher angeführt habe, unterwirft, wo-

bei man die Temperatur bis 80° steigen läfst, so bleibt wasserhaltiger Alkohol zurück, dessen Gehalt an Alkohol man aus dem specifischen Gewichte bestimmt. Zu dem übergegangenen Aether, dessen Gewicht man bestimmt, setzt man eine geringe Quantität Wasser, welches dem Aether den Alkohol entzieht, destillirt noch einmal, und bestimmt gleichfalls den Alkoholgehalt der zurückgebliebenen Flüssigkeit. Nach einer Untersuchung bestand die übergegangene Flüssigkeit, welche in ziemlich grofser Menge angewandt worden, aus

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Man ersieht leicht aus der Zusammenstellung des Apparates, dafs, wenn man auf einmal rasch Alkohol zuströmen läfst, Alkoholdämpfe übergehen, ohne mit der Schwefelsäure in Berührung zu kommen, und umgekehrt, dafs, wenn man weniger zutröpfeln läfst als übergeht, von dem in der Flüssigkeit enthaltenen Alkohol zersetzt wird, so dafs also im ersteren Falle das Uebergegangene mehr Alkohol, im letzteren mehr Aether enthält. Vergleicht man die aus der Untersuchung erhaltenen Resultate mit der früher angeführten berechneten Zerlegung des Alkohols, so mufs auf 65 Aether 15,4 Wasser kommen; eine genauere Uebereinstimmung kann man nicht erwarten, da der Verlust von etwas Aether nie zu vermeiden ist, und die Untersuchung selbst nur ein annäherndes Resultat geben kann. Gute Fabrikanten erhalten im Grofsen ungefähr dasselbe Verhältnifs. Bei einem verdünnten Alkohol ist natürlich die Quantität der wässerigen Schicht viel gröfser.

Darstellung des Aethers im Grofsen.

281. Je nachdem man die Aetherdarstellung in gröfserem Maafse vornehmen will, vergröfsert man diesen Apparat (s. 277.). Man kann, wenn man mehrere Pfunde darstellen will, einen grofsen Kolben nehmen und ihn in ein Sandbad, oder besser in eine Auflösung von Chlor-

calcium stellen, und dieses durch Kohlenfeuer erhitzen. Zur Gewinnung des Aethers in Fabriken wendet man am zweckmäſsigsten einen Cylinder von Blei, von ungefähr $1\frac{1}{2}$ Fuſs Durchmesser und $1\frac{1}{2}$ Fuſs Höhe, an. Diesen Cylinder, welcher oben und unten mit einem etwas convexen Boden versehen ist, stellt man in einen passenden Kessel von Kupfer, worin man eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium gieſst; der Cylinder steht nicht auf dem Boden des Kessels selbst, sondern auf kleinen Untersätzen, so daſs man stets bequem die Flüssigkeit unter dem Cylinder bewegen kann. In ein Nebenzimmer stellt man das Faſs, aus welchem man den Alkohol zuflieſsen läſst, und welches man, um die Quantität des zuflieſsenden Alkohols beobachten zu können, auf ähnliche Weise wie den Gasbehälter (s. 7.), mit einem Rohre *s* versieht. Durch die Mauer des Nebenzimmers geht aus diesem Fasse ein bleiernes Rohr, welches mit einem Kork in eine Oeffnung des oberen Deckels des Cylinders luftdicht eingepaſst wird; das Bleirohr ist mit einem Hahne versehen, um das Zuflieſsen reguliren zu können. In eine andere Oeffnung des Deckels ist ein Thermometer luftdicht eingepaſst, um die Temperatur, welche stets zwischen 140° bis 150° erhalten werden muſs, zu beobachten. In eine dritte Oeffnung des Deckels ist ein bleiernes Rohr, durch das die Aetherdämpfe abgeleitet werden, eingepaſst, welches gleichfalls durch die Mauer geht, so daſs die Aetherdämpfe vermittelst eines Abkühlungsapparates, welchen ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches beschreiben werde, in demselben Zimmer erkaltet werden, worin das Faſs mit Alkohol steht. Um jede Feuersgefahr zu vermeiden, ist dieses nothwendig. Der übergegangene Aether wird mit Wasser gewaschen, mit Kalk geschüttelt, und alsdann in einem hölzernen oder metallenen Gefäſse, das vermittelst eines Rohres mit dem Abkühlungsapparate in Verbindung gesetzt wird, und welches man in ein anderes Gefäſs stellt, worin man von Zeit

zu Zeit warmes Wasser hineingiefst, noch einmal überdestillirt. Der übergegangene Aether ist rein. Die Flüssigkeit, welche zurückbleibt, und das Waschwasser werden, bis aller darin noch etwa enthaltener Aether und Alkohol übergegangen sind, abdestillirt; was übergeht, wird wieder benutzt. Vermittelst dieses Apparates kann man bequem 300 Pfund Aether an einem Tage gewinnen. Von einem Pfunde Alkohol von 90 p. C. erhält man im Durchschnitt 10 Unzen, und aus 100 Theilen wasserfreiem Alkohol demnach 69 Pfund Aether.

Erscheinungen, welche bei Veränderung der Flüssigkeit eintreten.

282. Nimmt man 6 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 6 Unzen wasserfreien Alkohol, und läfst fortdauernd Alkohol zufliefsen, so haben die ersten 2 Unzen des übergegangenen rohen Aethers ein spec. Gewicht von 0,768; das constante spec. Gewicht wird erst erreicht, wenn die Schwefelsäure die vorher angeführte Menge Wasser aufgenommen hat. Nimmt man aber umgekehrt 3 Unzen Schwefelsäure und 2 Unzen Wasser, und läfst Alkohol zutröpfeln, so bestehen die ersten überdestillirten 2 Unzen aus wässerigem Weingeist von 0,926, welcher kaum eine Spur von Aether enthält; die nächstfolgenden haben ein spec. Gewicht von 0,885. Das spec. Gewicht nimmt ab, bis der Wassergehalt der Schwefelsäure sich zu dem bestimmten Punkte vermindert und das Uebergegangene das spec. Gewicht des Alkohols hat. Setzt man zu einem Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol Wasser hinzu, so destillirt so lange Alkohol über, als noch in der Auflösung davon vorhanden ist. Durch einen Ueberschufs von Wasser wird also aller Alkohol von der Schwefelsäure getrennt, und durch Ueberschufs von Alkohol so viel Wasser, bis die Schwefelsäure etwas mehr als doppelt so viel Wasser enthält, als in der concentrirten Schwefelsäure enthalten ist. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure wasserfreien Alkohol im Ueberschufs hinzu, und unterwirft das Gemisch der Destillation, so geht zuerst wasserfreier Alkohol über, dann

ätherhaltiger Alkohol; die gröfste Menge Aether geht erst zwischen 140° — 150° über. Bei 160° findet schon eine Zersetzung der Schwefelsäure Statt, doch geht noch bis 200° Aether über. Wenn man 6 Unzen Schwefelsäure und Alkohol im Ueberschufs angewandt hat, beträgt die Quantität Aether, welche zwischen 155° und 200° übergeht, kaum $\frac{1}{4}$ Unze.

Zusammensetzung der Flüssigkeit während der Aetherbildung.

283. Die Flüssigkeit, welche in dem Kolben *a* enthalten ist, durch die der Alkohol in Aether und Wasser umgeändert wird, besteht aus Aether, Alkohol, Aetherschwefelsäure und Schwefelsäure, und mehr Wasser, als die Schwefelsäure und die Aetherschwefelsäure chemisch binden können, also mehr als 45,4 Th. Wasser auf 100 Th. Säure. Der Wasser-, Alkohol- und Aethergehalt richtet sich nach dem Kochpunkte der Flüssigkeit, da sowohl Alkohol als Aether durch die Lösungskraft der Schwefelsäure gebunden werden. Denn setzt man zu 100 Th. Schwefelsäure 35 Th. Aether, so kocht die Flüssigkeit erst bei 142°, indem Aether übergeht; und wenn man zu 100 Th. Schwefelsäure 62 Th. Alkohol zusetzt, so hat die Flüssigkeit denselben Kochpunkt, indem alkoholhaltiger Aether überdestillirt.

Aether bildet sich nicht bei der Mischung,

284. Mischt man gleiche Theile Schwefelsäure und Alkohol, versetzt das Gemenge mit Wasser und destillirt, so geht kein Aether, erhitzt man dasselbe längere Zeit in einem Wasserbade, so geht Aether in nicht unbedeutender Menge über; er bildet sich also nicht sogleich beim Mischen, jedoch schon bei 100°. Erhitzt man das Gemenge in einer offenen Schaale, bläst den Aether, der aus der Flüssigkeit sich gasförmig entwickelt, weg, und läfst, indem man dieses fortsetzt, die Flüssigkeit erkalten, so dafs kein Aether, welcher gasförmig geworden ist, wieder in die Flüssigkeit hat zurückfliefsen können, und versetzt sie dann mit Wasser, so entwickelt sich oft Aethergas unter Aufbrausen; stets geht aber beim Destilliren der Flüssigkeit eine nicht unbedeutende Menge Aether über. Der Aether ist also,

ehe er luftförmigen Zustand annimmt, als solcher schon in der Flüssigkeit, aus welcher er durch Kochen ausgetrieben wird, vorhanden, so dafs er nicht etwa durch die Kraft, womit er luftförmigen Zustand annimmt, aus einer Verbindung mit der Schwefelsäure, indem noch die Verwandtschaft des Wassers zur Schwefelsäure hinzukommt, ausgetrieben wird; dieses folgt auch schon daraus, dafs Wasser und Aether zugleich übergehen.

aber schon vor dem Kochen der Flüssigkeit.

285. Man hat die Aetherbildung dadurch zu erklären versucht, dafs die Schwefelsäure durch ihre Verwandtschaft zum Wasser dem Alkohol die Hälfte seines Wassers entziehe. Aus dem angeführten Versuche folgt jedoch, dafs Wasser fortdauernd mit dem Aether übergehe, und es versteht sich alsdann von selbst, dafs die Schwefelsäure sich mit diesem Wasser eher verbindet, als mit dem in Alkohol enthaltenen Wasser, welches durch chemische Verwandtschaft zurückgehalten wird, um damit eine Verbindung einzugehen, die fast bei derselben Temperatur wieder aufgehoben wird. Ferner wird der Alkohol durch andere Substanzen, z. B. durch Kali oder Natron, welche viel gröfsere Verwandtschaft zum Wasser haben, als die angewandte diluirte Schwefelsäure, nicht in Aether umgeändert. Man kann die concentrirte Auflösung derselben in Alkohol bis über 140° erhitzen, so dafs sie die Temperatur der Aetherbildung erreicht; das Uebergehende enthält keine Spur von Aether.

Theorie der Aetherbildung:

Eine erhöhte Temperatur ändert den Alkohol gleichfalls nicht in Aether um; ein Versuch, welchen man leicht anstellen kann, wenn man Alkoholdämpfe durch ein Rohr leitet, dessen Temperatur man allmählig bis zur Rothglühhitze erhöht.

Schwer ist es zu ermitteln, welchen Einflufs die Aetherschwefelsäure bei der gewöhnlichen Aetherbildung hat. Ich werde gleich zeigen, dafs sie keine nothwendige Bedingung derselben ist, so dafs diese darauf beruht, dafs Alkohol, oder auch Aetherschwefelsäure, in Berührung

mit Schwefelsäure, bei einer gewissen Temperatur in Aether und Wasser zerfallen. Um den Vorgang aber richtig beurtheilen zu können, mufs man die Bildung und die Eigenschaften der zusammengesetzten Aetherarten, und die verschiedenen Processe, wodurch aus Alkohol Aether gebildet wird, berücksichtigen; insbesondere die Aetherbildung durch Chlorbor, Chlorzink und durch andere Chlormetalle, welche sich wie Säuren verhalten. Durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Alkohol erhält man gleichfalls Aether und Wasser; dieses bleibt aber bei der Phosphorsäure zurück, wodurch sie bald so wässerig wird, dafs sie nicht mehr auf den Alkohol einwirkt. Da sich auch dabei Aetherphosphorsäure bildet, so giebt sie keine weiteren Aufschlüsse. Die Arseniksäure scheint sich in dieser Hinsicht wie die Phosphorsäure zu verhalten.

in den Aetherarten ist die Säure nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden,

286. Da die Aetherschwefelsäure, mit vielem Wasser verdünnt, sich von selbst schon allmählig mit Wasser zu Schwefelsäure und Alkohol zerlegt, und sehr rasch, wenn die verdünnte Auflösung gekocht wird, mehrere ätherschwefelsaure Salze, z. B. ätherschwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk sich zerlegen, wenn sie blos bis zur Trockne abgedampft werden, indem freie Schwefelsäure und ein schwefelsaures Salz zurückbleiben, da andere Aetherarten, z. B. Oxaläther, mit Wasser allmählig sich zerlegen, so mufs man daraus mit Recht schliefsen, dafs die Säure nur durch schwache Verwandtschaft in den Aetherarten gebunden ist. Man kann dieses noch auf eine andere Weise zeigen. Die Quantität Wärme, welche durch die chemischen Processe frei wird, darf man als das Maafs der chemischen Verwandtschaftskraft der sich verbindenden Körper ansehen. Setzt man zu 2 Theilen Alkohol 1 Theil Schwefelsäure und dann 1 Theil Wasser, so beträgt die Zunahme der Temperatur 55°; setzt man zu 1 Theil Schwefelsäure 1 Theil Wasser und dann 2 Theile Alkohol, so beträgt sie 53°. In der ersten Flüssigkeit hat sich ungefähr die Hälfte der Schwefelsäure mit dem Alkohol zu

Aetherschwefelsäure verbunden, in der zweiten ist gar keine vorhanden; bei der Bildung der Aetherschwefelsäure hat sich demnach nur unbedeutend mehr Wärme entwickelt, als bei der Verbindung der Schwefelsäure, $\dot{H}\dddot{S}$, zum zweiten Hydrat, $\dot{H}^{2}\dddot{S}$. Die Wärme also, welche frei wird, wenn das erste Hydrat der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure sich umändert, und diese mit Wasser sich verbindet, beträgt nur unbedeutend mehr, als wenn die Schwefelsäure sich mit einer so schwachen Basis, als Wasser ist, verbindet. Das ätherschwefelsaure Kali, die Verbindung also von schwefelsaurem Aether mit schwefelsaurem Kali, kann man mit einem Ueberschuſs von Kali versetzen, ja damit kochen; der Schwefelsäureäther wird nicht zersetzt. Die meisten Aetherarten kann man in einer alkoholischen Ammoniakflüssigkeit auflösen und damit kochen, ohne daſs sie zersetzt werden; durch Wasser werden sie wiederum daraus unverändert ausgeschieden, wie der Benzoëäther, der Benzoësalpeteräther u.s.w. Bei diesen Versuchen sind, da die Substanzen im flüssigen Zustande auf einander einwirken, die Bedingungen erfüllt, unter denen bei den gewöhnlichen Verbindungen sogleich eine Zersetzung Statt findet. Hier wird also eine Verbindung, in welcher zwei Bestandtheile nur sehr schwache Verwandtschaft zu einander haben, durch eine Substanz, welche eine sehr groſse Verwandtschaft zu einer derselben hat, nicht zersetzt; es ist ein Hinderniſs vorhanden, weswegen die chemische Verwandtschaftskraft nicht thätig werden kann. Dieselbe Thatsache ist schon bei der Benzoëschwefelsäure, der Benzinschwefelsäure und der Zimmtsalpetersäure angeführt worden. Bei der Verbindung der Benzoësäure mit der Schwefelsäure und des Benzins mit Schwefelsäure wird nicht so viel Wärme frei, als bei der Bildung des ersten Hydrats der Schwefelsäure sich entwickelt; die Verwandtschaft der Bestandtheile zu einander ist nur schwach, und dessen ungeachtet kann man durch die stärksten Basen die Säure nicht abschei-

sie wird aber selbst von starken Basen nur unter gewissen Umständen davon getrennt;

den, oder die Säuren von einander trennen. Bei diesen Verbindungen, aus denen da, wo die Substanzen, woraus sie bestehen, sich berühren, 1 Atom Wasser sich ausgeschieden hat, kann die Ursache in der Stellung der Theile gegen einander zu suchen sein. Die Zersetzung der Benzinschwefelsäure und der andern erwähnten Verbindungen durch Kali besteht, wie bei den gewöhnlichen Salzen, nicht darin allein, dafs das Kali die Salpetersäure von der Basis wegnimmt, sondern es mufs auch in die Verbindung da, wo das Atom Wasser sich ausschied, ein Atom Wasser wieder hineintreten können. Wir können uns, so wie hier, noch mehrere andere Fälle denken, wie die Lage der Theile verhindern könne, dafs die chemische Verwandtschaftskraft thätig wird; wir können bei den Aetherarten z. B. annehmen, dafs in die Atomengruppe des Alkohols in die Stelle, wo vorher 1 Atom Wasser (oder 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff) lag, die Säure hineintritt, und zum Theil von den andern Atomen des Alkohols umgeben ist, während bei der einfachen Zusammensetzung der gewöhnlichen Salze Säure und Basis blos neben einander liegen.

die Aetherarten bilden sich aber auch nur unter gewissen Umständen.

287. So wie die Aetherarten unter gewissen Bedingungen sich nur zersetzen, so bilden sie sich auch nur unter gewissen Bedingungen. Bringt man eine Basis im aufgelösten Zustande mit einer Säure zusammen, so findet die Verbindung sogleich Statt, und wenn von der einen oder von der andern hinreichend vorhanden ist, so verbinden sie sich vollständig mit einander. Bei der Bildung der Aetherarten bleibt bei einem Ueberschufs von Alkohol entweder ein Theil der Säure des Aethers, oder ein anderer frei in der Flüssigkeit zurück; wie viel Alkohol man auch zur Schwefelsäure hinzusetzt, nie wird sie vollständig in Aetherschwefelsäure umgeändert. Selten bilden sich die Aetherarten bei der gewöhnlichen Temperatur, wie die Aetherschwefelsäure; gewöhnlich ist eine höhere Temperatur und eine längere Einwirkung der Säure

auf den Alkohol erforderlich, wie beim Oxaläther; andere, wie der Essigäther, bilden sich nur langsam und in geringer Menge, in welchem Verhältnifs und unter welchen Umständen man auch den Alkohol auf die Säure einwirken lassen mag; dagegen rasch und in gröfserer Menge, wenn Schwefelsäure gegenwärtig ist; andere bilden sich, wie lange und unter welchen Umständen man auch die Säure auf den Alkohol einwirken lassen mag, gar nicht, wie Benzoëäther, Benzoësalpeteräther, die Aetherarten der fettigen Säuren; dagegen rasch, wenn Schwefelsäure oder Salzsäure gegenwärtig sind. Zu 100 Theilen einer solchen Säure braucht man etwa nur 10 Theile Schwefelsäure zuzusetzen; nimmt man weniger, so geht die Aetherbildung um so langsamer von Statten. Destillirt man Essigsäure und Aetherschwefelsäure, so geht Essigäther ungefähr beim Kochpunkte desselben über, und Schwefelsäure bleibt zurück. Es kann bei der Essigätherbildung aus Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure, die Schwefelsäure zuerst mit dem Alkohol Aetherschwefelsäure bilden; diese kann, indem sie das Aethyloxyd an die Essigsäure abgiebt, sich wieder in Schwefelsäure umändern und auf eine neue Menge Alkohol einwirken, und so das Aethyloxyd an die Essigsäure übertragen. Doch scheint die Aetherschwefelsäurebildung nicht nothwendig bei diesem Processe vorher gehen zu müssen. Mengt man nämlich 1 Theil Schwefelsäure mit 10 Theilen Essigsäure, und setzt dann 10 Theile Alkohol hinzu, so ist in der Flüssigkeit keine Aetherschwefelsäure enthalten; ja selbst, wenn man einen Theil Essigäther überdestillirt hat, kann man in der zurückgebliebenen Flüssigkeit noch keine Aetherschwefelsäure entdecken. In diesem Falle könnte man allerdings noch annehmen, dafs in dem Augenblick, wenn sich Aetherschwefelsäure bilde, sie auch schon wieder zersetzt werde. Bei der Anwendung von anderen Säuren kann man solche Einwürfe jedoch nicht machen. Durch Salzsäure, und leichter als die Salzätherbildung

Bildung von Essigäther vermittelst Schwefelsäure,

ohne dafs die von Aetherschwefelsäure vorhergeht.

vermittelst Salzsäure

erfolgt, wird Essigäther gebildet; aufserdem wird der Salzäther, wenn man ihn mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, destillirt, nicht zerlegt, ja im Gegentheile bildet sich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Essigäther Salzäther, wenn auch nur in geringer Menge. Eine

und Chlorzink;

Chlorzinkauflösung, welche bei 140° kocht, und die, mit Alkohol versetzt und damit destillirt, gar keine oder nur eine Spur Aether giebt, bewirkt wie die Schwefelsäure die Essigätherbildung. Oxalsäure, Alkohol und Essigsäure geben Essigäther. Oxaläther mit Essigsäure, worin er sich leicht auflöst, zu wiederholten Malen destillirt, giebt keinen Essigäther. Ganz ähnliche Resultate erhält man mit anderen Säuren; destillirt man zu wiederholten Malen Salzäther über Benzoësäure, so bildet sich keine Spur von Benzoëäther. Es ist demnach blofs die Gegenwart einer dieser Säuren zur Bildung der zusammengesetzten Aetherart nothwendig, wodurch der Alkohol, welcher mit ihnen in Berührung kommt, in einen solchen Zustand versetzt wird, dafs er mit der Essigsäure, Benzoësäure u. s. w. den Aether bilden kann.

aus den Aetherarten scheiden starke Basen keinen Aether ab.

288. Läfst man eine wasserhaltige Basis, z. B. Kali, auf eine Aetherart einwirken, so verbindet sich die Säure mit der Basis, und indem 1 Atom Wasser aufgenommen wird, bildet sich Alkohol. Erhitzt man eine wasserfreie Basis, z. B. Kalkerde, mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man Alkohol und schweres Weinöl, aber keinen Aether. Man kann auf Alkohol Kalkerde, wasserfreies Kali, geschmolzenes Chlorcalcium einwirken lassen; der Alkohol zerlegt sich, obgleich die Verwandtschaft dieser Substanzen zum Wasser sehr grofs ist, nicht in Aether und Wasser. Hieraus folgt, dafs die Aetherarten und der Alkohol nicht als Salze betrachtet werden dürfen, in denen der Aether die Basis ist, und auf dieselbe Weise wie andere Basen sich verhält. Wäre der Aether die Basis, so müfsten bei der Auflösung der Säuren in Aether die Aetherarten sich sogleich bilden, welches nicht der Fall ist. Mit den meisten erhält man gar keine Verbin-

dungen, und selbst wenn man Aethergas von Schwefelsäure absorbiren, und nachher die Flüssigkeit langsam Wasser anziehen läfst, so dafs jede Temperaturerhöhung vermieden wird, erhält man keine Aetherschwefelsäure; nur wenn man das Gemenge erhitzt, etwa bis 140°, und es bei dieser Temperatur längere Zeit erhält, bildet sich Aetherschwefelsäure. Hieraus mufs man schliefsen, dafs der Aether von der Substanz, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten verbunden enthalten ist, durch die Art der Verbindung der Bestandtheile verschieden ist, dafs also die Atomengruppe des Aethyloxyds, 4C10H1O, welche mit der Säure in den zusammengesetzten Aetherarten, oder mit dem Wasser im Alkohol eine Gruppe bildet, indem die Säure oder das Wasser ausgeschieden wird, durch eine Umsetzung der Elemente, oder durch eine innigere Verbindung derselben sich in Aether umändert. Hieraus erklärt sich auch, weswegen der Aether in Wasser gelöst nicht wieder Wasser aufnimmt und sich in Alkohol umändert. Für den Körper, der in den Aetherarten enthalten ist, ist der Name Aethyloxyd sehr passend; für den Aether kann man den Namen Aether beibehalten *).

sie enthalten einen mit dem Aether isomeren Körper (Aethyloxyd).

*) Denkt man sich, um irgend eine Vorstellung von einer solchen Umsetzung sich zu machen, dafs zwei Atome ○○ einer Substanz sich mit zwei Atomen einer anderen ⊙⊙ zu einem zusammengesetzten Atom ○⊙○⊙ verbunden haben, so kann das eine Atom ⊙ durch ein Atom anderer Körper, z. B. durch das Atom ⊖ ersetzt werden, ohne dafs eine Aenderung der Lage der übrigen Atome Statt findet. Ja, es kann auch durch ein zusammengesetztes Atom ⊖⊖⊖ ersetzt werden, wodurch das Atom ○⊙○⊖⊖⊖ gebildet wird, ohne dafs die relative Stellung der anderen drei Atome wesentlich sich ändert; so kann man den Alkohol und die zusammengesetzten Aetherarten ansehen. Wird aber das eine Atom ⊙ weggenommen, ohne dafs es durch ein anderes ersetzt wird, so können die Atome nicht mehr in ihrer vorigen Lage bleiben, und ein zusammengesetztes Atom ○○⊙ wird sich

Erklärung dieser Thatsachen durch die Hypothese von Atomen.

289. Die Bildung des Aethers würde demnach darauf beruhen, dafs das Wasser aus dem Alkohol und die Säure aus einer zusammengesetzten Aetherart ausgeschieden wird, ohne dafs in ihre Stelle ein anderer Körper tritt. Den Alkohol kann man als eine zusammengesetzte Aetherart ansehen, welche statt der Säure Wasser enthält, und in welcher also das Wasser nur durch sehr geringe Verwandtschaft gebunden ist, aber bei dem, wie bei den Aetherarten, durch eine mechanische Ursache die Ausscheidung nur unter einer gewissen Bedingung erfolgt. Diese Bedingung wird bei den Aetherarten und beim Alkohol durch verschiedene Contactsubstanzen erfüllt, welche sich wie Säuren verhalten. Diese Ausscheidung kann durch Fluorbor, durch verschiedene Chlormetalle, besonders Chlorzink, und verschiedene Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. m. a., erfolgen.

Aetherbildung durch Fluorbor

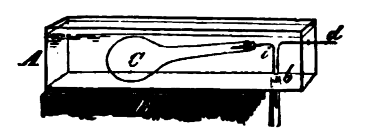
290. Wenn Fluorborgas in Alkohol geleitet wird, so bildet sich Aether, indem dem Alkohol 1 Atom Wasser entzogen wird, und durch die Säuren, die keine weiteren Verbindungen eingehen, die Umsetzung des Aethyloxyds in Aether erfolgt. Löst man geschmolzenes Chlorzink in Alkohol auf, und unterwirft die Auflösung der Destillation, so geht zuerst Alkohol über. Erst bei einer Temperatur von 200° fängt die Aetherbildung an; zwischen 210° bis 220° ist sie am reichlichsten. Jenseits dieser Temperatur geht wasserhaltiger Aether, und dann Wasser mit den beiden Kohlenwasserstoffarten (s. 220.) über; es hat sich also offenbar hier eine Verbindung von Chlorzink und Alkohol gebildet, wie man sie von anderen Chlormetallen kennt, und diese Verbindung zerlegt sich bei einer hohen Temperatur in Wasser, welches beim Chlorzink bleibt, indem das Chlorzink das Umsetzen des Aethyloxyds in Aether bewirkt.

und durch Chlorzink; es bildet sich dabei keine den Aethyloxydverbindungen entsprechende Substanz.

bilden. Einen solchen Grund kann man angeben, weswegen das Aethyloxyd nicht für sich darstellbar ist, sondern sich Aether bildet, wenn von Alkohol ein Atom Wasser abgeschieden wird.

291. Bei der Aetherbildung mit Schwefelsäure, nach der früher angeführten Methode (s. 279.), ist es schwer, mit Bestimmtheit nachzuweisen, ob Alkohol, ohne dafs sich zuerst Aetherschwefelsäure bildet, in Aether und Wasser zerfällt; da, wo der zufliefsende Alkohol nämlich mit der sauren Flüssigkeit in Berührung kommt, kann die Temperatur so niedrig sein, dafs die Aetherbildung nicht Statt findet, so dafs dort sich zuerst Aetherschwefelsäure bildet, und diese erst, wenn sie sich weiter in die Flüssigkeit verbreitet und stärker erhitzt wird, in Schwefelsäure, die sich mit Wasser verbindet, und Aether zerlegt wird. Dafs diese Annahme nicht richtig ist, kann man dadurch zeigen, dafs man Alkoholdämpfe von beinahe 100° in Schwefelsäure, welche man mit so viel Wasser versetzt hat, dafs sie bei 145° kocht, einströmen läfst. In einem kupfernen Gefäfs *A*, welches mit Wasser gefüllt ist, das man vermittelst des Ofens *B* bis zum Kochen erhitzen kann, befestigt man einen Kolben *C*, worin Alkohol befindlich ist, und aus welchem die Alkoholdämpfe durch ein Rohr *i*, welches man so lang wie möglich nimmt, damit die Dämpfe die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen, in die saure Flüssigkeit leitet, wie bei der Aetheringasdarstellung (s. 217.). In das Loch *b* des kupfernen Gefäfses, und in den Hals des Kolbens ist ein doppelt durchbohrter Kork dicht eingepafst; durch die eine Oeffnung geht das Rohr *i*, durch die andere das Rohr *d*, welches mit einem Abkühlungsapparate in Verbindung steht. Wenn die Operation eine Zeit lang gedauert hat, so destillirt fortdauernd Wasser, Alkohol und Aether über. Ungefähr ein Fünftel des Alkohols geht unzersetzt über, welches, da die Dämpfe rasch in die Flüssigkeit einströmen, nicht damit in Berührung gekommen ist; die übrigen vier Fünftel zerlegen sich in Aether und Wasser. Die Flüssigkeit bleibt dabei

Aether bildet sich, wenn Schwefelsäure und Alkohol bei einer Temperatur von 145° auf einander wirken.



ungefärbt. Da der Alkohol dampfförmig in die Flüssigkeit geleitet wird, so nehmen, wenn er davon absorbirt wird, die Theile derselben, welche damit in Berührung kommen, seine latente Wärme auf, so daſs an dieser Stelle die Temperatur höher als 145° sein muſs. Ueberhaupt darf man während der Operation nur so stark heitzen, als nöthig ist, um den Apparat, wenn sie nicht Statt findet, bei ungefähr 130° zu erhalten; theils wird nämlich Wärme frei, dadurch daſs die latente Wärme der übergehenden Wasser- und Aetherdämpfe geringer, als die des einströmenden Alkoholdampfes ist, theils ohne Zweifel auch bei der Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser. In der Flüssigkeit ist stets etwas Aetherschwefelsäure enthalten; da es aber nicht anzunehmen ist, daſs sie bei derselben Temperatur, bei welcher sie sich bildet, sich auch zerlege, so ist sie ein Nebenproduct und für die Aetherbildung keine nothwendige Bedingung. Die Aetherbildung durch Schwefelsäure ist also der Aetheringasbildung ganz ähnlich; auch bei dieser ist in der sauren Flüssigkeit eine geringe Menge Aetherschwefelsäure vorhanden; eine Verbindung von Aetherin mit Schwefelsäure, durch deren Zersetzung das Aetherin konnte gebildet sein, läſst sich nicht darin nachweisen. Die Schwefelsäure wirkt also hier, wie das Platin bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff. Auf die Wirkung solcher Contactsubstanzen werde ich weitläufig bei der Lehre von der chemischen Verwandtschaftskraft zurückkommen.

Die Bildung von Aetherschwefelsäure ist keine nothwendige Bedingung bei der Darstellung des Aethers vermittelst Schwefelsäure.

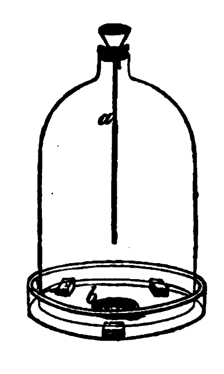
Die Essigsäure und der Aldehyd.

292. Die Essigsäure wird späterhin bei den Säuren, unter denen sie zu den wichtigsten gehört, weitläufig abgehandelt werden; hier darf sie nur in ihrer Beziehung zum Alkohol erwähnt werden. Sie wird, mit Ausnahme des Holzessigs, durch Oxydation des Alkohols gewonnen. Reiner Alkohol in concentrirtem oder verdünn-

Reiner Alko-

dünntem Zustande der Luft ausgesetzt, verbindet sich nicht mit dem Sauerstoff der Luft. Man mufs eine Contactsubstanz anwenden, deren Wirkung man, da sie auf eine Weise Statt findet, die für das Studium dieser Klasse von Erscheinungen besonders günstig ist, bei dieser Verbindung sehr gut studiren kann. Als Contactsubstanz kann man nämlich poröses Platin, Hobelspäne, oder ein sogenanntes Gährungsmittel anwenden.

hol, concentrirt oder verdünnt, verbindet sich nicht direct mit dem Sauerstoff,



293. Das fein vertheilte Platin erhält man, wenn man eine Auflösung von Chlorplatin mit Schwefelwasserstoff fällt und das Schwefelplatin der Luft aussetzt, wodurch der Schwefel oxydirt wird. Wird der Rückstand ausgewaschen, so bleibt das Platin fast ganz rein zurück. Dieses Platin, oder überhaupt den Platinmohr, welchen man auf verschiedene Weise bereiten kann (Bd. II., Abthl. 2., s. 140.), legt man in eine kleine Schaale *b*, welche man auf einen Teller stellt. In den Tubulus der Glocke stellt man einen Trichter, dessen unteres Ende *a* sehr dünn ausgezogen ist, so dafs der Alkohol, welchen man in den Trichter giefst, nur sehr langsam auf das Platin heruntertröpfelt; die Glocke steht auf kleinen Unterlagen, so dafs die atmosphärische Luft Zutritt hat. Die sich fortdauernd bildende Essigsäure rinnt nun an den Wänden der Glocke herunter und kann leicht aufgefangen werden. Durch Versuche, welche man in einem verschlossenen Gefäfse anstellen kann, findet man, dafs sich der Alkohol hauptsächlich in Essigsäure umändert, ohne Kohlensäure zu bilden. Man kann diesen Versuch auch so anstellen, dafs man auf den Boden einer platten Schaale eine dünne Schicht Alkohol giefst, mehrere Uhrgläser mit fein vertheiltem Platin, welches man mit Alkohol anfeuchtet, hineinsetzt, in das Pla-

aber leicht vermittelst einer Contactsubstanz,

vermittelst Platin,

tin und den Alkohol einen Docht hineinlegt, wodurch dem Platin Alkohol zugeführt wird, und darüber eine Glocke mit offenem Tubulus stellt. Bei gehörigem Zutritt der Luft ändert sich nun in einigen Tagen der Alkohol fast ganz in Essigsäure um, welcher jedoch noch drei andere Substanzen, die ich gleich nachher erwähnen werde, beigemengt sind.

vermittelst Holz.

294. Dasselbe allmählige Oxydiren bewirkt Holz, dessen Zellen und Zellwände man durch Ausziehen mit starkem Essig von fremden Substanzen gereinigt hat; die Oxydation findet am besten bei einer Temperatur zwischen 30° bis 40° Statt. Auf dieselbe Weise wirken die sogenannten Gährungsmittel; die wirksamsten sind die Substanzen, welche vegetabilisches Eiweifs oder Kleber enthalten, z. B. der ausgeprefste Saft der Runkelrüben oder Erdäpfel (*helianthus tuberosus*), eine Auflösung von Rohrzucker, schwaches Bier u. a. m. Hat einmal der Gährunsprocefs angefangen, so ist selbst die Essigsäure ein kräftiges Beförderungsmittel desselben. Der Alkohol selbst darf dabei nicht im concentrirten Zustande angewandt werden; die Flüssigkeit mufs auf 1 Theil Alkohol 8 bis 9 Theile Wasser enthalten. Da die Essigsäurebildung in einer Oxydation des Alkohols durch den Sauerstoff der Luft besteht, so mufs man bei der nöthigen Temperatur so viel Berührungspunkte als möglich zwischen dem Alkohol und der Luft hervorbringen. Dieses bewirkt man am besten, wenn man ein Fafs mit Hobelspänen füllt, und unten an der Seite des Fasses einige Löcher bohrt, so dafs, wenn man verdünnten Alkohol oben in das Fafs giefst, dieser von einem Hobelspan auf den andern tröpfelt, auf ihrer Oberfläche sich verbreitet und sich oxydirt, wobei die Luft in dem Gefäfse so stark erwärmt wird, dafs ein Luftzug dadurch entsteht und fortdauernd durch die Löcher neue Luft einströmt.

Zusammensetzung derselben,

295. Bindet man die Essigsäure an eine Basis, an Bleioxyd z. B., und destillirt das durch Erwärmung entwässerte Salz mit der nöthigen Menge saurem, schwefel-

saurem Kali, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, so erhält man Essigsäure in concentrirtestem Zustande; sie wird bei einer Temperatur von 16° fest. Die Krystalle bestehen aus 4C8H4O. Verbindet man diese Säure mit Basen, und erwärmt die Salze so lange, bis sie kein Wasser mehr enthalten, so besteht die Säure, welche mit der Basis verbunden ist, aus 4C6H3O. Die Basis bewirkt also, dafs 1 Atom Wasser sich ausscheidet, indem da, wo der Wasserstoff der Gruppe, 4C8H, und der Sauerstoff sich berühren, ein Doppelatom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff sich verbindet; und die Säure würde nun aus einer Atomgruppe, 4C6H3O, an welche sich 1 Atom Basis anlegt, bestehen. Da aber das Wasser selbst eine Basis ist, so kann auch die krystallisirte Essigsäure 1 Atom Wasser als Basis enthalten, welche sich an die Säuregruppe, wie die andern Basen, anlegt. Diese Art, die Essigsäure und ihre Salze zu betrachten, ist von besonderem Interesse, weil eine grofse Anzahl von Säuren, wie die Ameisensäure, die Baldriansäure, die fettigen Säuren, in isolirtem Zustande so zusammengesetzt sind, als wären sie durch die Verbindung von 1 Atome eines Kohlenwasserstoffs und 4 Atomen Sauerstoff gebildet, aus welcher Verbindung, wenn man sie an Basen bindet, 1 Atom Wasser sich ausscheidet. Die Säuren sind auf diese Weise sehr einfach zusammengesetzt, und es läfst sich ein unmittelbarer Zusammenhang derselben mit anderen Substanzen nachweisen.

wie sie anzusehen ist.

Die Essigsäure bildet sich demnach, indem 4 Maafs Alkoholgas oder 1 Atom, 4C12H2O, sich mit 4 Maafs Sauerstoffgas oder 4 Atomen, 4O, zu Essigsäure, 4C8H4O, und Wasser, 4H2O, verbinden. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Atomengruppe, 4C8H, wie sie im Alkohol vorhanden ist, sich mit den 4 Atomen Sauerstoff, 4O, verbindet, und da diese Aetherin ist, so verbinden sich gleiche Maafse Aetheringas und Sauerstoffgas. Benetzt man Kalikalk mit Alkohol, womit er sich unter Wärmeentwickelung verbindet, entfernt den überschüssig zuge-

Bildung der Essigsäure vermittelst Kalikalk aus Alkohol.

setzten Alkohol im Wasserbade, und setzt die Verbindung einer mäſsigen Temperatur aus, so entweicht Wasserstoffgas, und man erhält einen weiſsen Rückstand, welcher, mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, Essigsäure giebt. Die Essigsäure, welche man erhält, entspricht der Alkoholmenge, welche sich mit dem Kali verbunden hatte. 1 Atom Alkohol, $4C12H2O$, hat sich in 1 Atom Essigsäure umgeändert, indem 8 Atome Wasserstoff sich gasförmig entwickeln, $\dot{K}\dot{\bar{H}}$ und $4C12H2O = \dot{K}4C6H3O$ und $8H$; erhitzt man das Gemenge stärker, so entwickelt sich Grubengas, und kohlensaures Kali bleibt zurück, $\dot{K}\dot{\bar{H}}$ und $\dot{K}4C6H3O = 2\dot{K}\ddot{C}$ und $2C8H$.

Aether verbindet sich auch mit Sauerstoff zu Essigsäure und Wasser.

Der Aether verbindet sich mit Sauerstoff viel schwieriger zu Essigsäure, als der Alkohol; am leichtesten oxydirt man ihn, wenn man Schwefelsäure, saures chromsaures Kali und Aether der Destillation unterwirft, wobei eine schwache Essigsäure übergeht. Mit Kalikalk erhitzt, giebt er keine Essigsäure, sondern nur Kohlensäure, Kohlenwasserstoff- und Wasserstoffgas. Das Aethyloxyd der Aetherarten, wenn man diese mit Kalikalk erhitzt, giebt dagegen Essigsäure.

Platin und Holz wirken bloſs durch Contact.

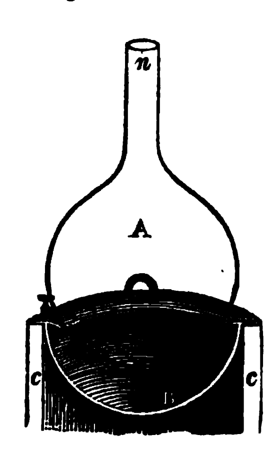
296. Die Oxydation des Alkohols vermittelst porösen Platins ist das schönste Beispiel der Wirkung einer Contactsubstanz; vermittelst derselben Quantität Platin kann man jede beliebige Quantität Alkohol und Sauerstoff mit einander verbinden, ohne daſs das Platin dabei irgend eine Veränderung erleidet, oder irgend eine Verbindung eingeht. Wie das Platin, verhält sich auch das Holz, und eben so das Ferment, welches man nur in geringer Quantität anzuwenden braucht, und von dem man gleichfalls annehmen muſs, daſs es sich, damit die Essigbildung Statt finde, weder verändert, noch dabei eine chemische Verbindung eingeht; wenn es auſserdem eine weitere Zersetzung erleidet, so ist dieses ein von der Essiggährung unabhängiger Proceſs.

Aldehyd.

297. Aldehyd. Der Aldehyd bildet sich durch

eine Oxydation des Alkohols und Aethers auf mannigfaltige Weise; am bequemsten erhält man ihn, wenn man 1 Theil Weingeist von 80 p. C., 1½ Theile Mangansuperoxyd, 1½ Theile Schwefelsäure und 1 Theil Wasser der Destillation unterwirft. Man nimmt dazu einen geräumigen Kolben, welchen man in ein Wasserbad stellt, und bringt diesen mit dem Abkühlungsapparat, welcher bei der Aetherdestillation angeführt ist, in Verbindung. Im Beginne steigt die Masse etwas; durch Nachgiefsen von kaltem Wasser in's Wasserbad kann man aber das Uebersteigen leicht verhüten, und die Masse kocht bald ruhig. Diese Operation setzt man so lange fort, als noch etwas übergeht. Das Uebergegangene giefst man in einen Kolben auf ungefähr die doppelte Menge gepulverten Chlorcalciums, läfst es damit eine Zeit lang stehen und destillirt es, wie bei der Rectification des Aethers im Wasserbade, bis die Hälfte der angewandten Flüssigkeit übergegangen ist; zu dieser setzt man allmählig Aether, welchen man mit Ammoniakgas gesättigt hat, hinzu. Der Aldehyd sondert sich, mit Ammoniak verbunden, krystallinisch aus. Diese Verbindung löst man in einer gleichen Menge Wassers in einem Kolben auf, setzt 1½ Theile Schwefelsäure, welche man mit 2 Theilen Wassers verdünnt hat, hinzu, und destillirt sie im Wasserbade, wie bei der Rectification des Aethers, bis das Wasser kocht. Das Uebergegangene schüttet man wieder in einen Kolben, worin man Chlorcalcium in Stücken geschüttet hatte, und destillirt es; das Destillat destillirt man noch einmal mit Chorcalcium. Da die reine Substanz bei 21°,8 kocht, so steigert man die Wärme im Wasserbade nur bis auf

Darstellung.



30°; in den Abkühlungsapparat mufs man Eis legen, eben so um das Gefäfs, in welches die Flüssigkeit hineintröpfelt.

Eigenschaften desselben;

Der Aldehyd ist farblos, von 0,79 specifischem Gewicht, und von eigenthümlichem Geruch, welchen man häufig bei der unvollständigen Verbrennung von Weingeist bemerkt. In Wasser, Aether und Alkohol löst er sich in jedem Verhältnifs auf. Er entzündet sich leicht. Mit feuchter Luft in Berührung, besonders aber bei Mitwirkung von fein vertheiltem Platin, oxydirt er sich rasch zu Essigsäure. Chlor und Brom zersetzen ihn sogleich, unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure und ölartigen Verbindungen, welche Chlor und Brom enthalten, und unter denen Chloral sich zwar hat nachweisen lassen, die aber wegen der Leichtigkeit, womit der Aldehyd sich umändert, bisher nicht rein haben dargestellt werden können. Salpetersäure oxydirt ihn zu Essigsäure; mit Schwefelsäure wird er braun und nachher schwarz.

1 M. Aldehydgas (spec. Gew. 1,53) = 1 M. Kstg., 2 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

bildet sich durch Oxydation des Alkohols.

Den Aldehyd kann man daher als ein Aetherinoxyd, 4C8H2O, ansehen, welches gebildet wird, indem der Alkohol seinen Wassergehalt abgiebt und dafür Sauerstoff, und zwar halb so viel als um Essigsäure zu bilden, aufnimmt.

Der Aldehyd bildet sich: wenn man Aether auf Metalle tröpfelt, welche man bis 250° erwärmt, z. B. auf schmelzendes Wismuth; wenn Alkohol vermittelst eines glühenden Platindrahts oder vermittelst porösen Platins sich oxydirt; wenn die Flamme einer Spirituslampe verlöscht und nur der Docht noch glüht. Wenn man 1 Theil Weingeist von 80 p. C. mit 2 Theilen Wassers verdünnt und unter sorgfältiger Abkühlung mit Chlor sättigt, so bildet sich nur Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd. Ferner erhält man ihn, wenn man Weingeist mit gewöhnlicher Salpetersäure der Destillation unterwirft, und wenn man Aether durch ein mit groben Glasstücken gefülltes gläsernes Rohr in Gasform streichen läfst, wodurch Aldehyd, Aetherin und Grubengas gebildet werden.

298. Die Verbindung von Ammoniak und Aldehyd erhält man in schönen Krystallen, wenn man eine concentrirte Auflösung derselben in Alkohol mit Aether versetzt, worin sie sehr wenig löslich ist. Bei 100° destillirt sie unverändert über. Durch Säuren, selbst durch schwache, z. B. Essigsäure, wird sie zerlegt, indem ein Ammoniaksalz sich bildet und Aldehyd frei wird. Die Verbindung besteht aus gleichen Maafsen Ammoniak und Aldehydgas, oder aus einem Atom Ammoniak, 2N6H, und einem Atom Aldehyd, 4C8H2O.

Ammoniak-aldehyd.

299. Wasserfreier Aldehyd ändert sich, wenn man ihn eine Zeit lang bei 0° stehen läfst, in eine aus eisartigen Nadeln bestehende Masse um, welche bei 2° schmilzt und bei 94° kocht, wie Aldehyd, obgleich schwächer, riecht und in Wasser nicht löslich ist; mit Kali wird sie nicht braun, auf Silberoxyd wirkt sie nicht ein, und mit Ammoniak verbindet sie sich nicht. Ein Maafs dieses Körpers besteht aus 3 Maafs Kohlenstoffgas, 6 Maafs Wasserstoffgas, 1½ Maafs Sauerstoffgas; er ist demnach nach demselben Gewichtsverhältnifs, wie der Aldehyd, zusammengesetzt, im luftförmigen Zustande ist er jedoch dreimal dichter.

Zwei feste, mit dem flüssigen isomerische Aldehyde.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ändert sich der Aldehyd, besonders wenn eckige Körper, z. B. Chlorcalciumstücke darin liegen, in einen festen Körper, der in Prismen krystallisirt, um, welcher bei 120° verdampft, ohne vorher zu schmelzen; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, und wie Aldehyd zusammengesetzt.

300. Aufser Aldehyd werden bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf Alkohol, welche, da ein Theil des Sauerstoffs des Superoxyds an den Alkohol abgegeben wird, ein langsamer Oxydationsprocefs des Alkohols ist, der gewifs vermittelst vieler anderer Substanzen auf ähnliche Weise hervorgebracht werden kann, noch Kohlensäure, Ameisensäure, Ameisenäther, Essigsäure und Essigäther gebildet.

Aldehydsäure.

301. Wird der Aldehyd mit Silberoxyd und Wasser allmählig bis zum Kochen erhitzt, so scheidet sich metallisches Silber aus und legt sich an die Wände des Glasgefäfses als metallischer Ueberzug an, ohne dafs irgend eine Gasentwickelung Statt findet. In der Auflösung ist ein Silbersalz enthalten, welches sich nicht ohne Reduction des Silberoxyds abdampfen läfst. Setzt man zur Auflösung des Silbersalzes Baryterdeauflösung hinzu, so scheidet sich Silberoxyd aus. Kocht man die Auflösung dieses Salzes mit diesem Silberoxyd, so wird das Silberoxyd reducirt, und die Säure des Salzes vollständig in Essigsäure umgeändert, die mit der Baryterde ein neutrales Salz bildet; da also das Silbersalz in Ag und 4C8H4O zerlegt wird, so mufs es aus $\dot{A}g$ und 4C8H3O bestehen.

Das Aetherin, oder die Gruppe 4C8H des Alkohols, würde sich demnach in drei verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, mit 2O zu Aldehyd, mit 3O zu Aldehydsäure und 4O zu Essigsäure.

Die Glühlampe.

Aehnliche Producte, wie durch die Oxydation des Alkohols vermittelst Platinschwarz, erhält man, wenn Alkohol oder Aether vermittelst eines glühenden Platindrahts oxydirt worden. Den gewundenen Platindraht oder ein Platinnetz hängt man über den Docht einer Lampe, die man mit Aether oder Alkohol füllt; der untere Theil des Drahtes kann den Docht berühren. Die Lampe zündet man zuerst an, und wenn das Platin glüht, bläst man sie rasch aus; über die Lampe stellt man eine Retorte, deren Boden man abgesprengt hat, mit einer Vorlage, worin die Producte sich ansammeln. Glüht der Docht stark, so bildet sich viel Kohlensäure und Wasser; je schwächer er glüht, desto mehr Aldehyd. Aufserdem bilden sich Aldehydsäure, Essigsäure und Ameisensäure.



Acetal.

302. Acetal. Sättigt man die Flüssigkeit, welche man durch Oxydation des Alkohols vermittelst Platin-

schwamms erhält, mit Kreide, destillirt sie und giefst sie auf Chlorcalcium, so sondert sich eine ätherartige Flüssigkeit aus, welche aus Essigäther, Aldehyd und Acetal besteht. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht zuerst Aldehyd über, und zuletzt eine Flüssigkeit, welche bei 75° kocht; was bei dieser Temperatur übergeht, hat ein spec. Gewicht von 0,844, löst sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether, und in 6 Theilen Wasser auf. Sie besteht aus 16C36H6O, woraus man schliefsen könnte, dafs sie aus 3 Atomen Aether, 12C30H3O, und 1 Atom Essigsäure, 4C6H3O, bestehe, also ein basischer Aether sei, welches jedoch dadurch, dafs sie mit Kali nicht Essigsäure und Alkokol giebt, widerlegt wird.

Aldehydharz.

303. Setzt man zu einer Auflösung von Aldehyd in Wasser, oder zu irgend einer Flüssigkeit, welche Aldehyd enthält, eine Kaliauflösung hinzu, und erwärmt die Flüssigkeit, so wird sie sehr bald trübe, und auf ihrer Oberfläche sondert sich eine rothbraune Masse (Harz der *Tinctura kalina*, Aldehydharz) ab, welche sich in Faden ziehen läfst. Durch die Bildung dieser Substanz kann man im Salpeteräther und schweren Salzäther den Aldehyd nachweisen. Sie bildet sich gleichfalls, wenn man eine Auflösung von Acetal und Kali in Alkohol, oder eine Auflösung von Kali in Alkohol (*Tinctura kalina*) der Luft aussetzt, indem sie sich dabei braun färben. Versetzt man diese Auflösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die braune Substanz aus und verändert sich schnell an der Luft; durch welchen chemischen Procefs sie sich bildet, hat man deswegen noch nicht ermitteln können. Der Name Harz für diesen Körper ist nicht passend.

Gruppe des Holzalkohols.

Das Holzätherin.

Versucht man, aus dem Holzalkohol oder den Verbindungen desselben einen Kohlenwasserstoff, welcher dem Aetherin entspricht, auf dieselbe Weise, wie das

Aetherin, darzustellen, so gelingt dieses nicht; man erhält stets Zersetzungsproducte, indem unstreitig das Holzätherin durch die Substanzen, vermittelst welcher es dargestellt werden kann, oder bei der Temperatur, wobei es sich ausscheidet, zersetzt wird. Aus der Uebereinstimmung der Verbindungen der Holzalkoholgruppe mit denen der Alkoholgruppe schliefst man auf das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs, welchem man auch den Namen Methylen (von *μέϑυ*, Wein, und *ὕλη*, Holz) gegeben hat; 1 Maafs desselben würde aus $\frac{1}{2}$ Maafs Kohlenstoffgas und 1 Maafs Wasserstoffgas, und 1 Atom desselben aus 2C 4H bestehen. Die Verbindungen, welche der Holzalkohol bildet, sind so zusammengesetzt, dafs darin 2C4H, während in denen der Alkoholgruppe 4C8H enthalten sind, so dafs bei derselben Menge der andern Substanzen sie halb so viel an Wasserstoff und Kohlenstoff enthalten, als die der Alkoholgruppe.

Der Holzalkohol.

Holzalkohol, Holzgeist,

304. Die wässerige Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Holz der trocknen Destillation unterwirft, und die hauptsächlich aus einer Auflösung von Essigsäure in Wasser besteht, enthält aufser mehreren anderen Substanzen ungefähr 1 p. C. Holzspiritus (rohen Holzalkohol); da dieser flüchtiger als Essigsäure und Wasser ist, so destillirt man die Flüssigkeit so lange, als das Uebergegangene darnach riecht. Der Holzspiritus ist, je nachdem das der Destillation unterworfene Holz und die Temperatur, bei welcher es destillirt wurde, verschieden waren, von verschiedener Zusammensetzung; er enthält essigsauren Holzäther, Holzalkohol, Essiggeist, Aldehyd, Xylit, Mesit, einen Farbestoff, Brandöl, Essigsäure, Ammoniak und noch andere Substanzen in geringer Menge. Durch einen Zusatz von etwas Kalkhydrat nimmt man die Säure, den Farbestoff zum Theil, und das Oel, welches sich verharzt, weg. Die klare Flüssigkeit destillirt man zu wiederholten

bildet sich bei der Destillation des Holzes;

wie man ihn rein erhält.

Malen über Kalkhydrat, wodurch der essigsaure Holzäther zersetzt wird. Zu der übergegangenen Flüssigkeit, oder zu dem Holzalkohol, welcher im Handel vorkömmt und in England statt des Spiritus zum Brennen angewandt wird, setzt man Chlorcalcium im Ueberschufs, welches mit dem Holzalkohol eine so beständige Verbindung eingeht, dafs, wenn man die Masse der Destillation im Wasserbade unterwirft, die fremden Beimengungen übergehen und nur die Holzalkoholverbindung zurückbleibt. Diese versetzt man darauf mit Wasser, wodurch sie zerlegt wird, indem das Chlorcalcium sich mit dem Wasser verbindet, und gewinnt durch Destillation aus der Flüssigkeit den Holzgeist; durch Destillation über Kalkerde erhält man ihn wasserfrei.

Eigenschaften.

Der Holzalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, geistigen, dem Essigäther ähnlichen Geruch und von 0,798 specifischem Gewicht. Er kocht bei 66°,5. Beim Kochen stöfst er stark; durch einen Zusatz von Quecksilber, so dafs das Kochen vom Quecksilber ausgeht, kann man diesem vorbeugen.

Verbindungen desselben mit Baryterde,

Entzündet brennt der Holzalkohol wie Alkohol; vermittelst Platinmohr oxydirt er sich zu Ameisensäure; Säuren liefern Aetherarten damit. Kali und Natron lösen sich im Holzalkohol auf; Baryterde verbindet sich damit unter Erwärmung. Er löst diese Verbindung auf, welche man aus der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe in Krystallen, $\dot{Ba}2C8H2O$, erhalten kann, in denen sich der Sauerstoff des Holzalkohols zum Sauerstoff der Baryterde wie 2:1 verhält. Als Lösungsmittel verhält er sich wie der Alkohol. Geglühtes Chlorcalcium verbindet sich damit. Die Verbindung löst sich leicht in Holzalkohol auf, und aus einer mäfsig concentrirten heifsen Auflösung sondert sie sich beim Erkalten in erkennbaren Krystallen, $Ca\text{€}l + 2\cdot(2C8H2O)$, aus, die an der Luft zerfliefsen.

mit Chlorcalcium.

1M. Holzalkg. (sp.G. = 1,11) = ½M. Kohlenstg., 2M. Wasserstg., ½M. Sauerstg.

Die Zusammensetzung 1 Atoms Holzalkohols bestimmt man, wie die 1 Atoms Alkohols; mit 1 Atom Säure verbinden sich 2C 8H 2O, also 1 Atom Holzalkohol, um die neutralen Holzätherarten zu bilden.

Die zusammengesetzten Holzätherarten.

Die Holzätherarten bilden sich im Allgemeinen auf dieselbe Weise, wie die Aetherarten; sie verhalten sich ihnen ganz ähnlich, und sind nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt. Die meisten Holzätherarten der Sauerstoffsäuren enthalten im gasförmigen Zustande in einem Maaſs 1 Maaſs Kohlenstoffgas, 1½ Maaſs Wasserstoffgas und ¼ Maaſs Sauerstoffgas, die der Wasserstoffsäuren ½ Maaſs Kohlenstoffgas und 1 Maaſs Wasserstoffgas, und die Säuren; im schwefelsauren Holzäther sind dagegen 1 Maaſs Kohlenstoffgas, 3 Maaſs Wasserstoffgas und ½ Maaſs Sauerstoffgas in einem Maaſs enthalten.

Schwefelsaurer Holzäther.

305. 1) **Schwefelsaurer Holzäther**, 2C 6H 1O $\dddot{S}$. Destillirt man 1 Theil Holzalkohol mit 8 bis 10 Theilen Schwefelsäure langsam und unter fortdauerndem Kochen, so erhält man ein Destillat, welches fast eben so viel als der angewandte Holzalkohol beträgt; es besteht aus einer ölartigen und einer wässerigen Flüssigkeit. Die ölartige, welche man durch Abgieſsen trennt, schüttelt man mit Wasser, um die Schwefelsäure, gieſst sie dann auf Chlorcalciumstücke, um das Wasser, und zuletzt destillirt man sie mehrere Male mit Baryterde, um die schweflichte Säure wegzunehmen. Unter der Glocke der Luftpumpe verliert sie die letzten Beimengungen an Holzalkohol und schweflichter Säure.

Die ölartige Flüssigkeit ist farblos, lauchartig riechend und von 1,324 spec. Gewicht; sie kocht bei 188° und destillirt unverändert über. Das spec. Gewicht derselben im gasförmigen Zustande beträgt 4,37.

Beim Alkohol hat man für diesen Körper keine entsprechenden Verbindungen, doch ist er so zusammengesetzt, wie die neutralen Verbindungen der Säure mit dem

Aether und dem Holzäther im Allgemeinen, in denen der Sauerstoff des Aethers zum Sauerstoff der Säure sich wie in den neutralen Salzen verhält.

Vom kalten Wasser wird diese Verbindung langsam, von kochendem Wasser rasch in Holzalkohol und in eine eigenthümliche Säure, Holzätherschwefelsäure, zersetzt. Wasserfreie Basen wirken nicht darauf ein; wird der schwefelsaure Holzäther aber mit Baryterdehydrat oder mit wässerigen Alkalien zusammengebracht, so zersetzt er sich sogleich in Holzalkohol und Holzätherschwefelsäure, welche sich mit der Basis verbindet.

Erhitzt man den schwefelsauren Holzäther mit Chlorcalcium, so erhält man Chlorwasserstoffholzäther, mit Fluorcalcium gasförmigen Fluorwasserstoffholzäther, mit Cyanquecksilber Cyanwasserstoffholzäther, mit benzoësaurem Kali benzoësauren Holzäther, mit ameisensaurem Natron ameisensauren Holzäther, und mit schwefelwasserstoffsaurem Schwefelkalium Zweifach-Schwefelwasserstoffholzäther; die Schwefelsäure bleibt, mit der Basis verbunden, als schwefelsaures Salz zurück.

Die Holzätherschwefelsäure.

306. 2) Die Holzätherschwefelsäure, $2C\,6H\,1O\,\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$, erhält man, wenn man holzätherschwefelsauren Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure zerlegt, und die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe abdampft, in weifsen Nadeln krystallisirt. Sie verbindet sich mit allen Basen. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich; erhitzt zersetzen sie sich, schwefelsaurer Holzäther geht über, und ein schwefelsaures Salz bleibt zurück. Das Bleisalz zerlegt sich sehr leicht auf diese Weise. Das Barytsalz erhält man in gut bestimmbaren Krystallen; man stellt es dar, indem man 2 Theile Schwefelsäure und 1 Theil Holzalkohol mengt, die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde übersättigt, und überhaupt dieselbe Methode befolgt, wie bei der Darstellung des benzinschwefelsauren Baryts. Die Auflösung dampft man bis zur Syrupsdicke ein, und läfst sie unter der Glocke der Luftpumpe krystallisiren.

Salpetersaurer Holzäther.

307. 3) **Salpetersaurer Holzäther**, $2C\,6H\,10O\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$. Verdünnte Salpetersäure kann man mit Holzalkohol destilliren, ohne dafs eine Einwirkung Statt findet. Mengt man dagegen 5 Theile Holzalkohol, 5 Theile Salpeter und 10 Theile Schwefelsäure, so beginnt durch die bei der Mengung entstandene Wärme die Destillation, welche durch die Wärme, die durch die fortdauernde Einwirkung sich erzeugt, unterhalten wird. Die ätherartige Flüssigkeit destillirt man mehrere Male über Bleioxyd und Chlorcalcium. Destillirt man sie zuletzt für sich, so wird, wenn ein Theil übergegangen ist, der Kochpunkt constant. Was nämlich alsdann bei 68° übergeht, ist, so viel sich aus den bisherigen Untersuchungen ergeben hat, salpetersaurer Holzäther, welcher farblos ist, schwach ätherisch riecht, im flüssigen Zustande ein specifisches Gewicht von 1,182, und im gasförmigen von 2,653 hat; wird der Dampf etwas über 150° erhitzt, so verpufft er. Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol versetzt und erwärmt, giebt er salpetersaures Kali.

Salpetrichtsauren Holzäther hat man noch nicht dargestellt.

Holzätherkohlensäure.

308. 4) **Holzätherkohlensäure.** Leitet man in eine Auflösung von Baryterde in Holzalkohol Kohlensäure, so erhält man einen perlmutterähnlichen Niederschlag, welcher in Holzalkohol unlöslich ist. In Wasser löst er sich auf, die klare Auflösung trübt sich bald, Kohlensäure entweicht, und nach einigen Stunden ist das Salz zerlegt, indem kohlensaurer Baryt, Kohlensäure und Holzalkohol sich gebildet haben; in kochendem Wasser findet diese Zerlegung sogleich Statt. Diese Verbindung besteht aus $\dot{B}a\,\ddot{C} + 2C\,6H\,10O\,\ddot{C}$. Kohlensauren Holzäther hat man bisher noch nicht dargestellt.

Oxalsaurer Holzäther.

309. 5) **Oxalsaurer Holzäther**, $2C\,6H\,10O\,\dddot{\bar{C}}$. Destillirt man gleiche Theile Oxalsäure, Schwefelsäure und Holzalkohol, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie, der Luft ausgesetzt, verdampft, sich Krystalle

aussondern. Die Krystalle legt man auf ein Fliefspapier und destillirt sie mit Bleioxyd.

Der oxalsaure Holzäther, welchen man auf diese Weise rein erhält, ist farblos, riecht wie Oxaläther, schmilzt bei 51°, und kocht bei 161°. Er ist in Alkohol, Holzalkohol und in kaltem Wasser löslich; mit dem Wasser zersetzt er sich jedoch bald, in Holzalkohol und Oxalsäure noch rascher, wenn er damit erwärmt wird. Mit Ammoniak im Ueberschufs giebt er Holzalkohol und Oxamid, in geringerer Menge damit versetzt, Holzätheroxamid.

Essigsaurer Holzäther.

310. 6) Essigsaurer Holzäther, $2C6H1O\bar{A}$. Destillirt man 1 Theil Schwefelsäure, 1 Theil krystallisirte Essigsäure und 2 Theile Holzalkohol, und giefst das Destillat auf Chlorcalciumstücke, so sondert sich der essigsaure Holzäther als eine leichte, ätherische Flüssigkeit aus, von welcher man mit Kalk die schweflichte Säure, und durch Digestion mit Chlorcalcium den Holzgeist, wenn sie von diesem enthält, wegnimmt. Er riecht wie Essigäther, hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,919, im luftförmigen von 2,57, und kocht bei 58°. In der Kälte zersetzt er sich mit Schwefelsäure in Essigsäure und Holzätherschwefelsäure. Er kommt im Holzspiritus, folglich auch in rohem Holzessig fertig gebildet vor, und kann daraus gewonnen werden.

Ameisensaurer Holzäther.

311. 7) Ameisensaurer Holzäther, $2C6H1O\bar{F}$. Man erhält ihn am bequemsten, wenn man trocknes ameisensaures Natron mit schwefelsaurem Holzäther gelinde erwärmt, das Uebergegangene noch einmal über ameisensaures Natron, und dann für sich destillirt.

Weinsauren und traubensauren Holzäther.

312. 8) Weinsauren und traubensauren Holzäther hat man bisher noch nicht darstellen können. Die Holzätherweinsäure, $4C6H1O\bar{T} + \dot{H}\bar{T}$, und Holzäthertraubensäure, $4C6H1O\bar{U} + \overset{2}{\dot{H}}\bar{U}$, erhält man, wenn man Weinsäure oder Traubensäure in einer gleichen Gewichtsmenge Holzalkohol auflöst, damit kocht (s. 247.), und die Flüssigkeit zuerst im Wasserbade, und dann un-

ter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure eindampft; sie bleibt in bestimmbaren Krystallen zurück. Die Holzäthertraubensäure enthält 1 Atom Wasser mehr, als die Holzätherweinsäure. Mit Wasser anhaltend gekocht, zersetzen sich beide Säuren, so dafs in der Flüssigkeit nur Weinsäure und Traubensäure zurückbleiben. Die Salze beider Säuren sind in Wasser leicht löslich; wird ihre Auflösung gekocht, so zersetzen sie sich, besonders diejenigen sehr leicht, deren Basen sich mit der Weinsteinsäure oder Traubensäure zu schwer löslichen, neutralen oder sauren Salzen verbinden, indem Holzalkohol sich bildet. Das holzätherweinsaure Kali und die holzäthertraubensaure Baryterde erhält man in bestimmbaren Krystallen.

Benzoësaurer Holzäther.

313. 9) Benzoësaurer Holzäther, $2C6H1O\bar{B}$. Destillirt man 2 Theile Schwefelsäure, 2 Theile Benzoësäure und 1 Theil Holzalkohol, fällt das Destillat mit Wasser, wäscht es gut damit aus, destillirt dann den ölartigen Rückstand über Bleioxyd, und erhitzt das Uebergegangene bis zum constanten Kochpunkt, so erhält man den benzoësauren Holzäther rein. Er ist eine ölartige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, und leicht löslich in Holzalkohol; sein spec. Gewicht ist im flüssigen Zustande 1,1, im gasförmigen 4,75. Er kocht bei 198°,5.

Schleimsaurer Holzäther.

314. 10) Schleimsaurer Holzäther, $2C6H1O\bar{M}u$, wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie der schleimsaure Aether. Er ist in kochendem Wasser leicht löslich, aber nur in 210 Theilen kochenden Weingeists von 0,814. Beim Erkalten der gesättigten Auflösungen erhält man ihn in farblosen Krystallen, welche erhitzt, ohne zu schmelzen, bei 163° anfangen sich zu zersetzen.

Korksaurer Holzäther.

315. 11) Korksauren Holzäther, $4C6H1O\bar{S}u$, erhält man auf dieselbe Weise, wie den korksauren Aether.

Holzätherarten der fettigen

12—15) Den talgsauren, margarinsauren, ölsauren und elaïdinsauren Holzäther erhält man wie

wie die entsprechenden Aetherarten. Der talgsaure ist krystallinisch und schmilzt bei 85°, der margarinsaure ist fest, der ölsaure flüssig und von 0,879 spec. Gew.; mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen, ändert er sich nach kurzer Zeit in den elaïdinsauren, welcher flüssig ist und ein spec. Gewicht von 0,872 hat, um. Diese Holzätherarten sind den entsprechenden Aetherarten sehr ähnlich.

Säuren.

316. 16) Chlorwasserstoffholzäther. Man erhält ihn als ein farbloses Gas, wenn man 2 Theile Kochsalz, 1 Theil Holzalkohol und 3 Theile Schwefelsäure der Destillation unterwirft; bei — 18° ist er noch nicht flüssig. 1 Maafs Wasser löst davon ungefähr 3 Maafs auf; durch Waschen mit Wasser kann man ihn daher leicht von fremden Beimengungen trennen. Sein spec. Gewicht im gasförmigen Zustande ist 1,74.

Chlorwasserstoffholzäther.

Dieses Gas läfst sich in der Rothglühhitze vollständig zersetzen. Versuche, ob sich daraus Holzätherin, wie beim leichten Salzäther das Aetherin, ausscheiden lasse, haben kein ganz entscheidendes Resultat gegeben; man erhält allerdings ein Gas, welches wenig in der Zusammensetzung vom Methylen abweicht und mit dem Chlor im Sonnenschein sich verbindet, aber noch nicht gehörig untersucht ist.

317. 17) Jodwasserstoffholzäther erhält man, wenn man Jod in Holzalkohol auflöst, Phosphor in kleinen Quantitäten allmählig zusetzt und die Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Das Destillat versetzt man mit Wasser; die sich ausscheidende ölartige Flüssigkeit destillirt man über Chlorcalcium, und dann über Bleioxyd. Die reine Verbindung ist farblos und von 2,237 spec. Gew.; sie kocht zwischen 40° bis 50°.

Jodwasserstoffholzäther.

1 M. Jodwasserstffhlzäthg. (sp. G. 4,88) = $\frac{1}{2}$ M. Jodg., $\frac{1}{2}$ M. Kstffg., $1\frac{1}{2}$ Wstffg.

318. 18) Fluorwasserstoffholzäther entwikkelt sich als Gas, wenn man schwefelsauren Holzäther und Fluorcalcium zusammen gelinde erhitzt. 1 Maafs Wasser

Fluorwasserstoffholzäther.

nimmt nur 1⅔ Maafs von dem Gase auf; es kann also über Wasser aufgefangen, und durch Waschen damit rein erhalten werden. Tropfbar-flüssig hat man es noch nicht erhalten.

1 M. Flwstffhlzäthg. (sp. G. 1,186) = ½ M. Flg., ½ M. Kstffg., 1½ M. Wstffg.

Cyanwasserstoffholzäther.

319. 19) Cyanwasserstoffholzäther erhält man, wenn man schwefelsauren Holzäther mit Cyankalium, Schwefelwasserstoffholzäther, wenn man ihn mit Schwefelkalium, und Holzätherschwefelwasserstoffsäure, wenn man ihn mit Schwefelwasserstoffschwefelkalium der Destillation unterwirft. Alle drei Verbindungen sind flüssig; die letztere kocht schon bei 21° und läfst sich leicht durch Destillation über Chlorcalcium reinigen. Sie wirkt, wie die entsprechende Aetherverbindung, sehr leicht auf das Quecksilberoxyd ein, indem sie damit Wasser und Schwefelwasserstoffholzätherschwefelquecksilber bildet, welches in Alkohol löslich ist und beim Erkalten der heifsen concentrirten Auflösung sich in weifsen Blättchen daraus absondert.

Als Anhang sind hier noch folgende Verbindungen anzuführen:

Holzisaethionsäure.

320. 20) Holzisaethionsäure. Läfst man wasserfreie Schwefelsäure allmählig vom Holzalkohol absorbiren, versetzt die Auflösung mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit ein Salz, welches sich durch seine Krystallform und seine übrigen Eigenschaften von der holzätherschwefelsauren Baryterde wesentlich unterscheidet, aber genau wie diese zusammengesetzt ist.

Holzätherschwefelkohlenstoffsäure.

321. 21) Holzätherschwefelkohlenstoffsäure. Setzt man zu einer Auflösung von Kali und Holzgeist so lange Schwefelkohlenstoff, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, so bildet sich auf ähnliche Weise wie beim Alkohol holzätherschwefelkohlenstoffsaures Kali, $K + 2C6H1O + 2 \cdot C2H$, welches in seideartigen Fasern krystallisirt.

322. 22) **Der Xylit und die Substanzen, welche man durch Einwirkung von Kali und Schwefelsäure auf den Xylit erhält.**

Die Flüssigkeit, welche bei dem Erhitzen der Verbindung von Chlorcalcium und Holzalkohol im Wasserbade übergegangen ist (s. 304.), enthält zwei Substanzen, Xylit und Mesit; unterwirft man sie der Destillation, bis das Uebergehende das Wasser trübt, welches vom Mesit herrührt, so ist der gröfste Theil des Xylits übergegangen, und der gröfste Theil des Mesits in der Retorte zurückgeblieben. Das Uebergegangene giefst man auf Chlorcalcium, womit sich der Xylit verbindet; was sich nicht damit verbindet, giefst man ab, und aus der Chlorcalciumverbindung erhält man den Xylit durch Destillation im Wasserbade rein. Er riecht angenehm, schmeckt brennend, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auf, kocht bei 61°,5, hat ein spec. Gewicht von 0,816 in flüssigem und von 2,177 in gasförmigem Zustande; er besteht aus 12C24H5O.

Xylit, Lignon.

Setzt man zum Xylit fein geriebenes Kali, doch nicht so viel, dafs er braun wird, so bilden sich silberglänzende Blättchen, welche in der Flüssigkeit schwimmen und an der Luft sich in essigsaures Kali umändern. In der Flüssigkeit ist Holzalkohol enthalten; hieraus würde folgen, dafs der Xylit eine Holzätherart sei, worin eine bisher unbekannte Säure enthalten ist, die sich an der Luft zu Essigsäure oxydirt.

Setzt man so viel Kali hinzu, dafs der Xylit braun wird, so bilden sich nach der Menge des Kali's und der längeren Einwirkung Mesit, aus dem Mesit Xylitnaphta, und aus diesen Xylit und Xylitharz. Aehnliche Producte und Holzätherschwefelsäure werden durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Xylit gebildet. Destillirt man Xylit mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man unter anderen Producten Aldehyd.

323. 23) Der **Mesit**, welcher in der Retorte zurück-

Mesit.

bleibt, wird mit Wasser gewaschen, destillirt und über Chlorcalcium entwässert; er ist farblos und dünnflüssig, riecht ätherisch, schmeckt brennend, kocht bei 70°, und ist ungefähr in 3 Theilen Wasser löslich. Er besteht aus 6C 12H 2O. Mit Kalihydrat zersetzt er sich. Ein Salz, welches, mit einer Säure destillirt, Essigsäure giebt, bildet sich mit Xylitnaphta.

Mesiten.

324. 24) Mesiten erhält man, wenn man gleiche Theile Schwefelsäure und Xylit, welcher etwas Wasser enthält, so lange der Destillation unterwirft, bis eine Flüssigkeit, die in der ersten sich nicht auflöst, übergeht. Die erste besteht aus Mesiten und Xylit; sie wird auf Chlorcalcium gegossen, welches sich im Xylit auflöst und das Mesiten daraus abscheidet, das darauf mit Wasser gewaschen, vermittelst Chlorcalcium entwässert, und über Kalkerde destillirt wird. Das Mesiten ist farblos, riecht angenehm ätherisch, kocht bei 63°, löst sich in ungefähr 3 Theilen Wasser auf, hat ein spec. Gewicht von 0,805, und besteht aus 6C12H 3O. Längere Zeit mit Kali in Berührung, zersetzt es sich, und essigsaures Kali und Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz bilden sich.

Xylitnaphta.

325. Die Xylitnaphta ist farblos und dünnflüssig, riecht wie Pfeffermünzöl, schmeckt brennend, ist leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser löslich, kocht bei ungefähr 110°, und besteht aus 12C 24H 3O.

Läfst man einen grofsen Ueberschufs von Kalihydrat auf Xylit einwirken, so besteht die ölartige Masse, welche man bei einem Zusatz von Wasser erhält, nur aus Xylitöl und Xylitharz. Durch Destillation mit Wasser trennt man beide, das Xylitharz, 22C 36H 3O, bleibt zurück, und das Xylitöl geht mit dem Wasser über; es ist farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, kocht jenseits 200°, und destillirt unzersetzt über. Es besteht aus 12C 18H 1O. Bei einer Temperatur zwischen 50° bis 80° längere Zeit der Luft ausgesetzt, ändert es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in Xylitharz um.

Xylitharz.

Xylitöl.

Methol.

326. Setzt man die Destillation von gleichen Theilen Xylit und Schwefelsäure, durch welche man das Mesiten erhielt, so lange fort, als man noch von der leichteren Schicht erhält, wäscht diese mit Wasser und einer verdünnten Kaliauflösung, und destillirt sie, so ist das, was bei ungefähr 175° übergeht, reines Methol. Es ist fast unlöslich in Wasser, und leichter als dasselbe, riecht ähnlich dem Terpenthinöl und schmeckt brennend; an der Luft verändert es sich nicht. Es besteht aus 12C 18H. Mit Schwefelsäure längere Zeit hindurch geschüttelt, verbindet sich ein Theil derselben damit. Versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, und sättigt die saure, wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurer Kalkerde, so erhält man durch Abdampfen der filtrirten Auflösung ein krystallisirtes Salz, metholschwefelsaure Kalkerde, $\dot{C}a\,12C\,18H\,2\dddot{S}$.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen.

327. Durch Einwirkung von Kali auf Xylit wird Mesit, auf Mesit Xylitnaphta, auf Xylitnaphta Xylitöl und Xylitharz, und auf Xylitöl Xylitharz gebildet. Bei dieser Zersetzung des Xylits, des Mesits und der Xylitnaphta bilden sich aufserdem Holzgeist und ein essigsaures Salz. Aus dieser Zersetzung und aus der Analyse ist man veranlafst zu schliefsen, dafs diese Körper Holzätherarten sind, in denen verschiedene Säuren, welche durch Oxydation in Essigsäure umgeändert werden, enthalten sind; da die Bildung der Essigsäure aber ohne Zutritt der Luft Statt findet, so kann sie nur dadurch erfolgen, dafs ein Theil der Substanz selbst sich oxydirt, indem ein anderer Sauerstoff abgiebt. Xylit und Kali also bilden Mesit, Holzalkohol und essigsaures Kali, indem ein Theil der Säure des Xylits Sauerstoff an einen anderen Theil abgiebt, welcher dadurch zu Essigsäure oxydirt wird, und jener Theil, der also weniger Sauerstoff als die Säure des Xylits enthält, im Mesit zurückbleibt. Da man jedoch die Säure des Xylits bisher nur an Kali gebunden erhalten, sie aber weder frei noch mit andern Basen verbunden dargestellt hat, auch die übrigen Säuren, die in diesen hypothetischen Holz-

ätherarten angenommen werden, noch nicht weiter studirt hat, und eine Zersetzung, wie man sie bei der Bildung der einen Säure aus der andern annimmt, bei den sogenannten organischen Säuren bisher noch nicht vorgekommen und auch nicht wahrscheinlich ist, so mufs man, um über die Natur dieser Verbindungen entscheiden zu können, weitere Untersuchungen abwarten, welche, wenn sie auch mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft sind, wegen der interessanten Gesichtspunkte, die die mit Sicherheit ermittelten Thatsachen eröffnet haben, nicht unterbleiben werden.

Der Holzäther.

Holzäther,

328. Destillirt man 1 Theil Holzalkohol mit 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich ein Gasgemenge, aus welchem, wenn man es eine Zeit lang mit Kali in Berührung läfst, man die beigemengte schweflichte Säure und Kohlensäure wegnehmen kann. Das zurückbleibende Gas ist Holzäther; es ist farblos und von ätherischem Geruch; bei —16° wird es noch nicht tropfbar; 1 Maafs Wasser löst davon 37 Maafs auf, Alkohol und Holzalkohol lösen davon noch mehr auf.

1 M. Holzäthg. (sp. G. = 1,61) = 1 M. Kstffg., 3 M. Wstffg., ½ M. Sauerstffg.

Der Holzäther hat sich demnach gebildet, indem aus zwei Maafs Holzalkoholgas (= 1 M. Kohlenstoffgas, 4 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas) 1 M. Wassergas ausgeschieden wurde; er verhält sich also zum Holzalkohol, wie der Aether zum Alkohol. Von hohem Interesse ist die Uebereinstimmung des Alkohols mit dem Holzäther; beide bestehen aus denselben Elementen, welche nach demselben Gewichtsverhältnifs verbunden sind, und das spec. Gewicht beider im gasförmigen Zustand ist dasselbe, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften jedoch sind ganz verschieden. Diese Verschiedenheit rührt, welches hier aus der Art der Bildung sehr klar hervorgeht, davon her, dafs die Elemente auf verschiedene Weise mit einander verbunden sind. Dieses ist ein sehr schönes Bei-

ist isomerisch mit dem Alkohol.

spiel zweier isomerer Körper. Isomere Körper (von ἴσος, gleich, μέρος, Theil) nennt man nämlich solche, welche bei derselben Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen; so besteht die Essigsäure, 4C8H4O, und der ameisensaure Holzäther, 2C6H1O+2C2H3O, so wie der Ameisenäther, 4C10H 1O+2C2H3O, und der essigsaure Holzäther, 2C6H1O +4C6H3O, aus denselben Elementen.

Die Ameisensäure.

329. Läfst man auf dieselbe Weise fein vertheiltes Platin und atmosphärische Luft auf Holzalkohol, wie auf Alkohol wirken (s. 171.), indem man nämlich eine offene Glocke über einen Teller stellt, auf welchen man etwas Wasser giefst, und auf dem mehrere Schaalen mit Platin und ein Gefäfs mit Holzalkohol stehen, so geht die Oxydation des Holzalkohols zwar weit langsamer vor sich, als dieses beim Alkohol der Fall ist, nach einiger Zeit erhält man jedoch so viel Säure, dafs man mit Sicherheit sie als Ameisensäure erkennen kann. Man erhält nur wenig Ameisensäure, weil sie, mit dem Platin und der Luft in Berührung, sich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Sie bildet sich ferner, wenn man verdünnten Alkohol, oder eine wässerige Auflösung von Zucker oder anderen Substanzen, die zu derselben Gruppe gehören, mit Schwefelsäure und Braunstein der Destillation unterwirft; die Hälfte des Sauerstoffs desselben tritt an diese Substanzen, und Kohlensäure und Ameisensäure werden gebildet. Leitet man über gepulvertes und getrocknetes ameisensaures Bleioxyd Schwefelwasserstoff, welches man durch ein Chlorcalciumrohr streichen läfst, so erhält man, indem Schwefelblei sich bildet, die Ameisensäure (Ṗb2C2H3O und 2H1S=PbS und 2C4H4O) als eine farblose Flüssigkeit, welche bei —1° krystallisirt, bei +1° schmilzt, bei 99° kocht, und ein specifisches Gewicht von 1,235 hat; sie besteht aus 2C4H4O. Von der Richtigkeit die-

Die Ameisensäure,

Bildung aus Holzalkohol,

vermittelst Substanzen, die Sauerstoff an Zucker, Stärke u. s. w. abgeben.

Zusammensetzung derselben.

ser Zusammensetzung kann man sich am leichtesten durch Erhitzen der Ameisensäure oder eines ameisensauren Salzes mit Schwefelsäure überzeugen, wodurch die Ameisensäure in Wasser, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und Kohlenoxydgas, 2C4H4O=2·CO u. 4H2O, zerlegt wird. Verbindet man sie mit Basen, z. B. mit Bleioxyd, so scheidet sich ein Atom Wasser, 2H1O, aus, und die an Basen gebundene Säure besteht aus 2C2H3O. Erhitzt man Holzalkohol auf dieselbe Weise, wie Alkohol, mit Kalikalk, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und zuerst bildet sich ameisensaures Kali, dann oxalsaures, und darauf kohlensaures Kali, indem Wasserstoffgas fortgeht.

330. Die Ameisensäure verhält sich also zum Holzalkohol, wie die Essigsäure zum Alkohol. Dasselbe, was von der Zusammensetzung der Essigsäure angeführt worden ist, gilt von der der Ameisensäure; sie enthält die Atomengruppe, 2C4H, des Holzalkohols, und wenn ein Atom Wasser austritt, so liegen 2C2H noch so neben einander, wie im Holzalkohol. Im Chloral, welcher mit Kali Chloroform und ameisensaures Kali giebt, indem 2C2O desselben Wasserstoff und Sauerstoff aufnehmen, und im Chloroform, welches sich mit Kali und Wasser in Chlorkalium und ameisensaures Kali zerlegt, indem 2C2H desselben Sauerstoff aufnehmen, liegen diese Atome höchst wahrscheinlich eben so neben einander, wie in der Ameisensäure und im Holzalkohol.

331. Destillirt man Mangansuperoxyd, Schwefelsäure und Holzalkohol, so erhält man eine Flüssigkeit (Formomethylal), welche schon bei 38° zu kochen anfängt, und deren Kochpunkt bei der Destillation bis 80° steigt; sie besteht demnach aus einem Gemenge, und zwar hauptsächlich aus ameisensaurem Holzäther und einem eigenthümlichen Körper, den man Methylal genannt hat. Wenn man das Gemenge in Wasser auflöst, und dann Kali in Stücken hinzusetzt, so wird der Holzäther zersetzt und das Methylal scheidet sich aus. Durch Destillation über

Methylal.

Chlorcalcium erhält man es rein. Es ist in 3 Theilen Wasser löslich, kocht bei 42°, hat im flüssigen Zustande ein spec. Gewicht von 0,8551, im gasförmigen von 2,641; es besteht aus 6C16H4O. Durch Kali in Alkohol gelöst wird es allmählig zersetzt, wobei sich Ameisensäure bildet. Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers läfst sich noch nicht entscheiden; er ist weder dem Aldehyd, noch dem Acetal analog zusammengesetzt.

Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf die Substanzen der Gruppen des Alkohols und Holzalkohols gebildet werden.

Diese Verbindungen sind in neuerer Zeit mit besonderem Interesse dargestellt und studirt worden, weil sie hauptsächlich zur Entwickelung der Substitutionstheorie gedient haben und benutzt worden sind. Aus diesem Grunde müssen sie hier ausführlich erwähnt, und darauf die wichtigsten Thatsachen, welche daraus für die Substitutionstheorie entnommen worden sind, zusammengestellt werden; es wird sich daraus ergeben, dafs diese Theorie sich auf die von dem Austreten von Atomen aus den Verbindungen zurückführen läfst.

Chlor, Brom, Jod und Aetherin.

332. 1) Chlorätherin. Chlorgas verbindet sich im Dunkeln, wie beim Zutritt des Lichts, mit dem Aetheringas zu einem ölartigen, tropfbar-flüssigen, farblosen Körper; wegen dieser Verbindung hat man das Aetheringas auch ölbildendes Gas oder Elayl (von ἔλαιον, Oel, und ὕλη, Stoff) genannt. Man erhält das Chlorätherin, wenn man gleichzeitig feuchtes Chlor- und gereinigtes Aetheringas in einen geräumigen Ballon leitet; trocken wirken beide nicht auf einander.

Chlorätherin. Darstellung.

333. Das Chlorätherin destillirt man nachher abwechselnd über Schwefelsäure und über Kali, bis kein Schwärzen mehr Statt findet. Es hat einen angenehmen ätherischen Geruch, und ein spec. Gewicht von 1,256; es

Eigenschaften.

Zusammensetzung desselben.

kocht bei 82°,5, und ist, so wie die folgenden Verbindungen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich.

1 M. Chlorätheringas (sp. G. 3,4214) = 1 M. Chlorgas, 1 M. Aetheringas.

Den Kohlenstoff und den Wasserstoff des Chloratherins, und Verbindungen ähnlicher Art, findet man durch die Verbrennung mit Kupferoxyd, wobei das Chlor mit Kupfer verbunden im Verbrennungsrohre zurückbleibt; und indem man eine gewogene Menge derselben über glühenden Kalk auf ähnliche Weise wie über Kupferoxyd leitet, den Kalk mit Wasser übergiefst, mit Salpetersäure neutralisirt, und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, bestimmt man aus dem Chlorsilber, welches niederfällt und 24,67 p. C. Chlor enthält, das darin enthaltene Chlor.

Chlorätherid.

334. 2) Chlorätherid. Setzt man Chloratherin zu einer Auflösung von Kali in Alkohol, so sondert sich Chlorkalium aus; findet keine Aussonderung desselben mehr Statt, und erhitzt man die Flüssigkeit bis 30°, so erfolgt eine starke Gasentwickelung. Leitet man das Gas, nachdem man es zuerst stark erkaltet hat, durch Schwefelsäure, dann durch eine Kaliauflösung, und erkaltet es darauf bis unter —20°, so erhält man eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche nach Knoblauch riecht.

1 M. Chlorätheridg. (sp. G. 2,16) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{2}$ Wasserstg., $\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Diese Substanz wird auf dieselbe Weise gebildet, wie das Chlorbenzid aus dem Chlorbenzin (s. 196.), indem die Hälfte des Chlors des Chloratherins sich mit $\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet, welcher mit dem Kali Chlorkalium und Wasser bildet.

3) Leitet man Chlorätheridgas zu Antimonsuperchlorid, $SbCl^5$, so lange es absorbirt wird, und erhitzt es darauf, so geht eine dem Chloratherin ähnliche Flüssigkeit über, welche bei 115° kocht und ein spec. Gewicht von 1,422 hat.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,60) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{2}$ M. Wasserstg., $1\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Diese Verbindung bildet sich also, indem das Antimonsuperchlorid Chlor an das Chlorätherid abgiebt; mit Chlor selbst diese Verbindung rein darzustellen, gelingt nicht. Läfst man sie beim Zutritt des Lichts in einem Ballon, welcher mit Chlorgas gefüllt ist, eine Zeit lang stehen, so bildet sich das feste Kohlenchlorid.

4) Setzt man diese Flüssigkeit zu einer Auflösung von Kali in Alkohol, so scheidet sich Chlorkalium aus. Wenn man die Auflösung destillirt und, um den Alkohol zu entfernen, die übergegangene Flüssigkeit mit Wasser abwäscht, so erhält man eine Flüssigkeit, welche zwischen 31° bis 40° kocht, ein spec. Gewicht von 1,250 hat, und wie Chlorätherid riecht.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,352) = 1 M. Khlstg., 1 M. Wasserstg., 1 M. Chlorg.

Auch diese Verbindung giebt mit Chlor festes Kohlenchlorid.

5) Leitet man beim Zutritt von Licht eine Zeit lang Chlor durch Chlorätherin, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelt, so kann man durch Destillation die Verbindung, 4C6H6Cl, daraus erhalten, welche sich also zuerst bildet. Fährt man mit dem Hineinleiten des Chlors noch lange Zeit fort, so kann man durch Destillation eine Flüssigkeit, 4C4H8Cl, erhalten, welche bei 135° kocht, und deren spec. Gewicht 1,576 beträgt.

Bromätherin. Darstellung.

335. 6) **Bromätherin.** Bromätherin kann man bequemer darstellen, als Chlorätherin. Mit reinem Aetherin, welches man durch Schwefelsäure und eine Auflösung von Kali hat streichen lassen, füllt man einen Gasbehälter, und mit dem Hahn *l* desselben (s. 7.) bringt man ein Rohr in Verbindung, das in einen geräumigen Kolben, in welchen man Brom schüttet, hineinführt. Den Hahn des Gasbehälters öffnet man in dem Verhältnisse, wie das Aetherin sich mit dem Brom verbindet, welches sehr rasch Statt findet. Das Bromätherin erhält man rein, wenn man es mit Schwefelsäure und Kali zu wiederholten Malen, bis die Schwefelsäure nicht mehr schwarz

wird, destillirt. Es ist eine farblose, ätherisch-riechende Flüssigkeit von 2,164 spec. Gewicht; sie kocht bei $129\frac{1}{2}°$, und wird bei ungefähr —15° fest.

1 M. Bromätheringas (sp. G. 6,37) = 1 M. Bromgas, 1 M. Aetheringas.

Bromätherid.

336. 7) Bromätherid. Es bildet sich ganz auf dieselbe Weise, wie Chlorätherid; leitet man es gasförmig durch reines Wasser und durch ein Rohr mit Chlorcalcium, so erhält man es rein. Es ist sehr flüchtig; vermittelst einer erkaltenden Mischung erhält man es flüssig. Das spec. Gewicht desselben beträgt 1,52.

1 M. Bromätheridg. (sp.G.3,64) = 1 M. Khlstg., $1\frac{1}{4}$ M. Wasserstg., $\frac{1}{4}$ M Bromg.

Durch Chlor und Brom wird das Bromätherid zersetzt.

Jodätherin.

337. 8) Jodätherin. Man bereitet es ganz wie das Bromätherin. Den Boden des Kolbens, in welchen man es schüttet, erwärmt man bis 50°. Die Krystalle, welche sich bilden und Jodätherin sind, spült man mit verdünntem wässerigen Ammoniak ab. Setzt man Jod mit Aetherin dem Sonnenlichte aus, so bildet sich gleichfalls Jodätherin. Das Jodätherin schmilzt bei 73°. In Aether aufgelöst, erhält man es beim langsamen Verdampfen desselben in groſsen, etwas gelblich gefärbten Krystallen. Vorsichtig erhitzt, läſst sich das Jodätherin sublimiren; zu rasch erhitzt, zersetzt es sich. Das spec. Gewicht des gasförmigen Jodätherins hat man daher nicht bestimmen können. Das Jodätherin besteht aus gleichen Maaſsen Jodgas und Aetheringas.

Jodätherid.

338. 9) Jodätherid. Uebergieſst man Jodätherin mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol, und unterstützt die Einwirkung durch eine Wärme von 50° bis 60°, so entwickelt sich Aetheringas, das mit einer kleinen Quantität einer andern Substanz, welche sich, indem man die Gase durch einen stark abgekühlten Apparat streichen läſst, tropfbar-flüssig davon ausscheidet; wahrscheinlich ist diese Substanz dem Chlor- und Bromätherid ähnlich zusammengesetzt.

Das Chlor-, Brom- und Jodätherid ist von dem Ent-

decker Aldehydenchlorid, Aldehydenbromid und Aldehydenjodid genannt worden.

Schwefel und Aetherin.

339. Durch die Einwirkung des Chlorätherins auf die Verbindung des Kaliums mit dem Schwefel erhält man mehrere Verbindungen des Aetherins mit dem Schwefel, indem Chlorkalium sich bildet; sie krystallisiren nicht; der Destillation unterworfen, zersetzen sie sich, und verhalten sich überhaupt sehr indifferent. Das Chlorätherin und das Schwefelkalium löst man zusammen in Weingeist auf. Einfach-Schwefelkalium giebt beim Zutritt der Luft ein weifses Pulver, $2C4H1S$; Zweifach-Schwefelkalium ein gelbes Pulver, $2C4H2S$, welches etwas über 100° schmilzt; Dreifach-Schwefelkalium beim Ausschlufs der Luft, indem in der Auflösung Zweifach-Schwefelkalium zurückbleibt, ein gelbliches Pulver, $2C4H5S$, welches, im Wasserbade getrocknet, zusammenbackt und jenseits 100° schmilzt; Fünffach-Schwefelkalium giebt denselben Körper.

Salpetersäure wirkt heftig auf diese Verbindungen ein. Durch Abdampfen verjagt man die Salpetersäure; den Rückstand, welcher aus Schwefelsäure und einer eigenen Säure besteht, löst man in Wasser auf und sättigt ihn mit kohlensaurem Baryt. Die in Wasser lösliche Verbindung der neuen Säure mit Baryterde filtrirt man, und läfst das Barytsalz krystallisiren; die Krystalle desselben geben, bis 140° erhitzt, kein Wasser ab. Fällt man das Barytsalz mit Schwefelsäure, und dampft die Auflösung ab, so erhält man die Säure in schönen Krystallen, welche sich leicht in Wasser auflösen; durch Kochen und Abdampfen wird sie nicht zersetzt. Das Barytsalz besteht nach der Analyse aus $\dot{Ba}2C6H7O2\frac{1}{2}S$; ähnlich zusammengesetzte Säuren kennt man bisher noch nicht.

Schwefelwasserstoffschwefelätherin.

Setzt man Chlorätherin zu einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, $KS + HS$, in Weingeist, und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, so geht mit dem Alkohol ein stark riechender Körper über.

Verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, und nimmt das beigemengte Schwefelwasserstoff mit essigsaurem Bleioxyd weg, so werden die Kupfersalze dadurch blau, die Blei- und Silbersalze weifs gefällt; die Bleiverbindung besteht aus PbS+2C4H1S. Aus dem Rückstande von der Destillation dieser Verbindung setzt sich ein ölartiger Körper ab, welcher beim Erkalten fest wird und, der Destillation unterworfen, sich zersetzt; er besteht aus 4C 10H4S.

Chlor, Brom, Jod und Alkohol.

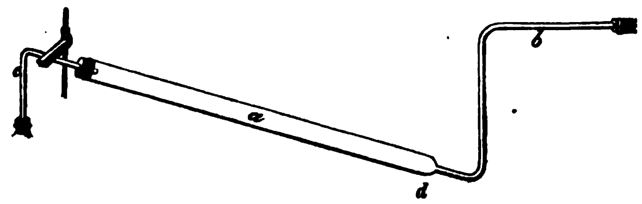
Chlor und Brom geben mit Alkohol verschiedene Producte.

340. Bei der Einwirkung des Chlors und Broms auf den Alkohol erhält man, je nachdem man ihn wasserfrei oder verdünnt anwendet, und je nachdem man die Operation längere Zeit fortsetzt, verschiedene Producte. Die Bildung von Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure, wenn man ihn verdünnt anwendet, ist schon erwähnt worden (s. 297.). Sind Alkalien in dem Alkohol aufgelöst, oder Kalkerde damit in Berührung, so bilden sich Chloro- und Bromoform, und Jodoform, wenn man Jod darauf einwirken läfst. Diese Verbindungen erhält man auch, wenn man Holzalkohol oder Essiggeist anwendet. Sehr wahrscheinlich ist darin nicht die Atomengruppe 4C4H des Alkohols, sondern 2C2H des Holzalkohols enthalten, denn mit Kali zerlegen sie sich in ameisensaures Kali und eine Kaliumverbindung, das Chloroform, 2C2H6Cl, also in K̇2C2H3O und 3KCl(Cl=2Cl); man hat ihnen deswegen diese Namen gegeben (von *Acidum formicum*, Ameisensäure).

Wie man die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol studiren kann.

341. Die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol kann man am bequemsten beobachten, wenn man ein langes, weites Rohr anwendet; an das eine Ende desselben ist ein enges Rohr *b* angeblasen, um das Chlor hineintreten zu lassen, und das andere Ende kann vermittelst eines Korks mit einem Rohre *c* versehen werden, um die entweichenden Gasarten abzuleiten. Unten bei *d* kann man

noch ein anderes Rohr anblasen, welches man mit Quecksilber absperrt, um von Zeit zu Zeit von der Flüssigkeit abfliefsen zu lassen. Das Rohr wird so befestigt, dafs



die Flüssigkeit in demselben durch einige unter das Rohr gelegte Kohlen, oder mit einer Spirituslampe erwärmt werden kann.

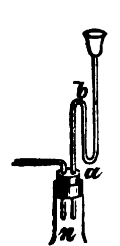
Erscheinungen bei der Einwirkung.

342. Das Chlor wird vollständig absorbirt, und wenn man die Flüssigkeit kalt erhält, findet keine Entwickelung von Chlorwasserstoff Statt; untersucht man sie aber nach einiger Zeit, so enthält sie viel Chlorwasserstoff aufgelöst, und bei einem Zusatze von Wasser scheidet sich ein ölartiger Körper aus. Setzt man die Operation fort, so nimmt die Quantität dieses ölartigen Körpers so zu, dafs er sich ausscheidet, und zuletzt mehr als die Hälfte der Flüssigkeit daraus besteht. Wenn man ihn mit Wasser versetzt, und das, was sich abscheidet, destillirt, so steigt, unter Entwickelung von Chlorwasserstoff, der Kochpunkt; die gröfste Menge geht zwischen 160° bis 180° über. Der letzte Rückstand kocht bei 200°; was übergeht, ist eine Chlorverbindung. Ein Theil Chlor ist also in die Verbindung eingegangen, ein anderer hat sich mit einem Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Chlorwasserstoff verbunden, welcher auf einen anderen Antheil Alkohol einwirkt, wodurch Chlorwasserstoffäther und Wasser gebildet werden; hiedurch wird der Alkohol verdünnt, und indem Chlor auf den Salzäther und den wässerigen Alkohol wirkt, entstehen Nebenproducte. Läfst man Chlor lange Zeit auf den ölartigen Körper wirken, und unterstützt die Einwirkung durch Wärme, so entweicht fortdauernd Chlorwasserstoffgas, und man erhält einen ölartigen Kör-

per, dessen Kochpunkt, wenn er der Destillation unterworfen wird, bis 240° steigt.

Wie man schnell Chloral bereitet.

343. Chloral. In grofser Menge und kurzer Zeit erhält man es, wenn man das Chlor zuerst in eine leere Flasche, und dann durch ein Rohr mit Chlorcalcium in einen Kolben, worin der Alkohol befindlich ist, treten läfst. Der Ballon, woraus man das Gas entwickelt, ist mit einem Sicherheitsrohre *ab* versehen, damit, wenn das Chlor rasch absorbirt wird, der Alkohol nicht höher in das Zuleitungsrohr hineinsteigen kann, als die Entfernung von *a* bis *b* beträgt. Wenn man das Zuleitungsrohr 3 bis 4 Zoll höher macht, so kann der Alkohol nie zurücktreten.



Den Kolben hält man zuerst, so lange das Chlor heftig einwirkt, kalt; nachher erwärmt man ihn, und zuletzt, wenn das Chlor anfängt auf den Alkohol wenig mehr einzuwirken, bis zum Kochen. Den Chlorwasserstoff, welcher dabei frei wird, leitet man vermittelst eines Ableitungsrohres aus dem luftdicht verschlossenen Kolben in die freie Luft oder in einen Schornstein. In einem Tage kann man auf diese Weise 8 Unzen Alkohol vollständig zersetzen. Die syrupsdicke Flüssigkeit, welche man am Ende der Operation erhält, und die, wenn sie Wasser angezogen hat, eine weifse, krystallinische Masse bildet, enthält Chlorwasserstoffsäure und verschiedene Nebenproducte. Man mengt sie mit der dreifachen Menge Schwefelsäure, schüttelt und erwärmt sie gelinde damit, wobei das unreine Chloral auf der sauren Flüssigkeit sich ansammelt, nimmt es dann ab, erhitzt es bis zu 94°, versetzt es mit Schwefelsäure und destillirt es; was übergegangen ist, wird erwärmt, bis es bei 94° kocht. Bei dieser Temperatur geht nämlich die Chlorwasserstoffsäure fort, und das beigemengte Wasser wird durch die Schwefelsäure gebunden. Man erhält das Chloral ganz frei von

Chlor-

Chlorwasserstoffsäure, wenn man es noch über gebranntem Kalk destillirt; doch mufs man die Operation nur so lange fortsetzen, als noch der Kalk mit der Flüssigkeit bedeckt ist, wobei man sorgfältig einen Ueberschufs von Kalk vermeiden mufs, weil er, mit Chloraldämpfen in Berührung, das Chloral zersetzt.

Eigenschaften desselben.

344. Das Chloral ist eine klare, farblose Flüssigkeit von 1,502 spec. Gewicht, welche bei 94° kocht und sich unverändert überdestilliren läfst; es hat einen eigenthümlichen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ist fast geschmacklos, und löst sich in Wasser in grofser Menge und ohne Zersetzung auf. Es besteht aus 4C6Cl2H2O. Mit einer Auflösung von Kali zersetzt es sich, wodurch ameisensaures Kali und Chloroform, welches sich zum Theil auch mit dem Kali zu ameisensaurem Kali und Chlorkalium zerlegt, gebildet wird, ($\dot{K}$ 4C 2H 6Cl 2O und $\dot{H}$ =$\dot{K}$2C2H3O und 2C2H6Cl). Aus dieser Zersetzung könnte man schliefsen, dafs das Chloral aus Chloroform, 2C2H6Cl, besteht, und aus 2C2O, oder Ameisensäure, deren Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser verbunden und ausgeschieden hat, während Sauerstoff und Kohlenstoff in derselben Stellung, wie in der Ameisensäure, gegen einander geblieben sind; das Chloral würde demnach zur Gruppe des Holzalkohols gehören, während der ölartige Körper, welcher bei 240° kocht, der Alkoholgruppe noch angehört, so dafs bei der letzten Einwirkung des Chlors eine Umsetzung der Atome erfolgt wäre.

1 M. Chloralg. (sp. G. 5,0) = 1 M. Kstg., ½ M. Wstg., ½ M. Sstg., 1½ M. Chlg.

Chloralhydrat

345. Läfst man Chloral mit etwas Wasser in Berührung mehrere Tage stehen, so ändert es sich in eine feste, weifse Masse um. Löst man Chloral in Wasser auf, und läfst das Wasser langsam verdampfen, so erhält man ausgebildete Krystalle, welche, ohne verändert zu werden, sich überdestilliren lassen, und, mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, wiederum flüssiges Chloral geben, welches, mit Wasser in Berührung, nach einiger

Zeit wieder fest wird. Mit Kali zersetzen sich die Krystalle wie das Chloral.

1 M. d. gasförm. Verb. (spec. Gew. = 2,855) = ½ Chloralg., ½ M. Wasserg.

Dieser Körper ist demnach Chloralhydrat; man erhält es gewöhnlich schon bei der Darstellung des Chlorals.

Festes, in Wasser unlösliches Chloral.

Bewahrt man in einer verschlossenen Flasche Chloral längere Zeit auf, so ändert es sich in eine weiſse, dichte Masse um, die in Wasser unlöslich ist; in einem zugeschmolzenen Rohre bis über 200° erhitzt, ändert sie sich wieder in Chloral um, womit sie gleich zusammengesetzt ist.

Spiritus muriatico-aethereus.

Der *Spiritus muriatico-aethereus*, welcher, wenn man 16 Theile Chlornatrium, 6 Theile Braunstein und 12 Theile Schwefelsäure, die man mit 48 Theilen Wassers verdünnt, destillirt, und was übergegangen, über Magnesia rectificirt, erhalten wird, ist, wie aus den angeführten Untersuchungen folgt, eine Auflösung von Chloralhydrat, etwas Salzäther und Aldehyd in Alkohol; auſserdem enthält sie Essigäther.

Bromal.

346. Bromal. Man kann diese Substanz auf ähnliche Weise, wie das Chloral, aus dem Alkohol erhalten, indem man nach und nach zu 1 Theil Alkohol 3 bis 4 Theile Brom setzt, und die Flüssigkeit 10 — 12 Tage stehen läſst; sie wird dann destillirt bis auf ein Viertel. Dieser Rückstand wird mit Wasser versetzt, und die Auflösung langsam verdampft, wobei sich groſse Krystalle von Bromalhydrat bilden. Auſser Bromal bilden sich bei der Einwirkung des Broms auf den Alkohol Bromwasserstoffsäure, Bromwasserstoff-Aether, Bromäther und noch andere Producte. Durch Destillation der Krystalle mit Schwefelsäure erhält man das Bromal auf dieselbe Weise, wie das Chloral, rein. Das Bromal ist eine farblose Flüssigkeit von 3,3 specifischem Gewicht, kocht bei einer Temperatur über 100°, und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf; von der Schwefelsäure wird es nicht verändert.

Das Bromal ist nach denselben Verhältnissen zusam-

mengesetzt, wie das Chloral, so dafs statt der 6 Cl, welche das Chloral enthält, im Bromal 6 Br enthalten sind. Bromal wird durch Kali auf dieselbe Weise, wie Chloral, zersetzt, indem Bromoform und ameisensaures Kali dadurch gebildet werden, und zugleich auch etwas Bromkalium, da bei dieser Zerlegung stets auch ein Antheil Bromoform zersetzt wird. Das Bromalhydrat enthält 4 Atome Wasser.

Chloroform, Chlorformyl.

347. **Chloroform.** Man erhält diese Verbindung, wenn man 3 Pfund Wasser, wozu man 2 Unzen Alkohol hinzugesetzt hat, mit 1 Pfund Chlorkalk, welcher aus einem Gemenge von Chlorcalcium, Kalkerde und unterchlorichtsaurer Kalkerde, $\dot{C}a\dot{C}l$, besteht, in einem sehr geräumigen Kolben destillirt, den man durch ein enges Rohr mit dem Abkühlungsapparate, den ich früher beschrieben habe (s. 277.), verbindet. Wenn 2 Unzen übergegangen sind, so hat man fast die ganze Quantität der gebildeten Verbindung erhalten: man schüttelt sie einige Male mit Wasser, trennt das Wasser davon so viel als möglich, und destillirt sie alsdann mit der achtfachen Menge Schwefelsäure in einem Wasserbade. Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man in eine Auflösung von Kali und Alkohol Chlor leitet, oder Essiggeist mit Chlorkalk destillirt. Sie bildet sich aufserdem noch bei andern Zersetzungen, und besonders bei der Einwirkung von Chlor auf chlorwasserstoffsauren Holzäther, wie ich gleich anführen werde. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von 1,480 spec. Gewicht; sie kocht bei 60,8°. Sie besteht aus 2Ć 2H 6Cl. Kocht man sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so zerlegt sie sich damit in ameisensaures Kali, $\dot{K}$2C2H3O, und Chlorkalium, 3K Cl.

1 M. Chloroformg. (sp. G. 4,11) = ½ M. Kstffg., ½ M. Wstffg., 1½ Chlor.

Bromoform, Bromformyl.

348. **Bromoform.** Destillirt man Bromkalk auf ähnliche Weise, wie Chlorkalk, mit Alkohol oder Essiggeist, so erhält man eine Flüssigkeit, welche man, wenn man sie mit Schwefelsäure schüttelt und nachher destil-

lirt, rein erhält; sie ist schwerer als Schwefelsäure, und besteht aus 2C2H6Br.

Jodoform, Jodformyl.

349. Jodoform. Wenn man zu einer concentrirten Auflösung von Jod in Alkohol so lange eine Auflösung von Kali in Alkohol, unter beständigem Umrühren, hinzusetzt, bis die Jodauflösung ihre braune Farbe vollständig verloren hat, so erhält man eine klare Auflösung, aus der sich, wenn man viel Wasser hinzusetzt, ein gelber Körper, Jodoform, niederschlägt; die Auflösung giebt, abgedampft, Jodkalium. Da ein Ueberschufs von Kali das Jodoform zerlegt, so ist mehr oder weniger ameisensaures Kali im Rückstand enthalten, und um so mehr, wenn man das Kali nicht vorsichtig zugesetzt hat. Am besten umgeht man die Einwirkung desselben, wenn man 60 Theile Jod, 50 Theile kohlensaures Kali, 60 Theile Weingeist und 120 Theile Wasser so lange kocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aufser dem ameisensauren Kali bildet sich auch Essigäther. Das Jodoform ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol und Aether; langsam verdampft, giebt die Aetherauflösung grofse, gelbe Krystalle. Bis 120° erhitzt, wird es zersetzt, Jod sublimirt sich, und Kohlenstoff bleibt zurück; bis 100° vorsichtig erhitzt, läfst es sich sublimiren. Es hat einen höchst intensiven und unangenehmen Geruch. Es besteht aus 2C2H6J. Löst man Jodoform in Alkohol auf, und kocht es mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so zerlegt es sich damit in ameisensaures Kali und Jodkalium.

350. Wird Jodoform mit Quecksilberchlorid (Sublimat) destillirt, so bildet sich Quecksilberjodür, und Chlorjod und eine ätherartige Flüssigkeit gehen über; übergiefst man sie mit Wasser, so löst sich das Chlorjod auf, und ein tropfbar-flüssiger Körper, welcher schwerer ist als Wasser, bleibt zurück. Eine ähnliche Verbindung bildet sich, wenn man statt Quecksilberchlorid Phosphorchlorid anwendet; sie enthalten Chlor und Jod in verschiedenen Verhältnissen. Jodoform giebt mit Brom gleichfalls eine

Verbindung, die Jod und Brom enthält. Diese Verbindungen bestehen aus 2C2H und 6 Atomen von den beiden anderen Körpern. Durch Destillation von Schwefelquecksilber und Jodoform erhält man eine geringe Menge von Sulfoform; es ist flüssig und zersetzt sich mit Kali in Schwefelkalium und ameisensaures Kali. Eine ähnliche Cyanverbindung darzustellen ist noch nicht gelungen.

Chlorkohlenoxydalkoholid.

351. Chlorkohlenoxydalkoholid. Giefst man in einen Ballon, der mit Chlorkohlenoxydgas (1 Maafs Chlorkohlenoxydgas = 1 Maafs Chlorgas, ½ Maafs Kohlenstoffgas und ½ Maafs Sauerstoffgas) gefüllt ist, Alkohol, und setzt, wenn die Einwirkung vollendet ist, Wasser hinzu, so sondert sich ein schwerer, ölartiger Körper aus; das Wasser enthält Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd erhält man ihn rein; in Wasser ist er unlöslich, durch warmes Wasser wird er theilweise zerlegt. Sein specifisches Gewicht ist 1,133, und er kocht bei 94°.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,76) = ½ M. Chlorg., 2½ M. Wstg., 1½ M. Kstg., 1 M. Sstg.

Ein Maafs Alkohol verbindet sich demnach mit einem Maafs Chlorkohlenoxydgas, aus welcher Verbindung ½ Maafs Chlorgas mit ½ Maafs Wasserstoffgas als Chlorwasserstoffsäure sich ausscheiden.

1 M. Chlorg.,	½ M. Kohlnstg.,	½ M. Sauerstg.	= 1 M.	Chlorkohlnoxydg.,
+3 - Wassrstg.,	1 - Kohlnstg.,	½ - Sauerstg.	= 1 -	Alkoholg.,
−½ - Chlorgas,	½ - Wasserstoffgas		= 1 -	Chlorwasserstoffg.

½ M. Chlorg., 1 M. Sauerstg., 2½ M. Wasserstg., 1½ M. Kohlenstoffg.

Chlor und Aether.

Chlor und Aether.

352. Stellt man Chlorätherin mit Aetherin, welches ätherhaltig ist, dar, so bildet sich durch Einwirkung des Chlors auf den Aether eine Verbindung, welche bei 180° kocht, die man daher vom Chlorätherin leicht durch Destillation trennen kann; sie ist dünnflüssig.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,9) = 2 M. Kstg., 2 M. Wstg., ½ M. Chlg., ¼ M. Sauerstg.

4C2Cl8H1O (Chloratheral).

Ein Atom derselben besteht aus 4C2Cl8H1O. Mit Wasser längere Zeit in Berührung, zerlegen sich je 2 Atome davon in Essigäther und Chlorwasserstoff, 2·4C2Cl8H1O und 4H2O = 4·HCl und 4C10H1OĀ (Ā = 4C6H3O).

4C4Cl6H1O.

353. Leitet man beim Tageslicht so lange Chlor zum Aether, als noch eine Einwirkung Statt findet, indem man zuerst ihn stark abkühlt und nachher gelinde erwärmt so bildet sich Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffäther und eine ölartige Flüssigkeit, die man rein erhält, wenn man sie zu wiederholten Malen mit Wasser, welches man jedes Mal eine Zeit lang damit stehen läſst, abwäscht und dann daraus unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure und Kalkerde alles Wasser abscheidet; sie riecht wie Fenchel, hat ein spec. Gew. von 2,5, und zersetzt sich vor dem Kochen; ein Atom derselben besteht aus 4C4Cl6H1O. Steht sie längere Zeit mit Wasser, so zerlegt sie sich damit allmählig in Essigsäure und Chlorwasserstoff, wird sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol gekocht, rasch in essigsaures Kali und Chlorkalium, 4C4Cl6H1O und $3\dot{K} = \dot{K}$4C6H3O und 2KCl; auſserdem bildet sich etwas ameisensaures Kali, welches von einer geringen Beimengung von Chloral herrührt.

Läſst man Kalium bei einer erhöhten Temperatur auf diesen Aether wirken, so bildet sich Chlorkalium und ein Gas entweicht, das, wenn es kein Gemenge ist, aus 4C6H2Cl1O besteht.

Schwefelwasserstoff und 4C4Cl6H1O. 4C2S6H1O.

354. Leitet man zu dieser Verbindung, 4C4Cl6H1O, indem man sie erwärmt, Schwefelwasserstoff, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und eine ölartige Flüssigkeit geht über, welche sich schwärzt und nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse gerinnt. Das anhängende Oel entfernt man durch Pressen mit Löschpapier, und den Rückstand löst man in kochendem Alkohol auf. Beim Erkalten desselben scheidet sich eine krystallinische Masse aus, welche man so oft wieder in neuem Alkohol auflöst, bis sie nur aus Prismen besteht, welche in Wasser unlöslich sind, zwischen 120° und 123° schmelzen und, der Destillation unterworfen, zersetzt werden. Ein Atom derselben besteht aus 4C2S6H1O. Mit Kali, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, zerlegen sie sich in Schwefelkalium

und essigsaures Kali, $4C2S6H1O + 3\dot{K} = 2KS$ und $\dot{K}4C6H3O$.

Bei der Auflösung der krystallinischen Masse erhält man, nachdem diese Verbindung herauskrystallisirt ist, gelbe Flittern; sie bestehen aus $4C1S2Cl6H1O$, und geben mit einer alkoholischen Kaliauflösung essigsaures Kali, Chlorkalium und Schwefelkalium.

4C1S2Cl6H1O.

355. Leitet man zu Aether, welchen man in einen Ballon giefst, den man zuerst in Wasser stellt und nachher den Sonnenstrahlen aussetzt, so lange Chlor, als noch eine Einwirkung Statt findet, so bildet sich eine krystallinische Verbindung. Durch Auspressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren kann man sie rein erhalten. Sie schmilzt bei 69°, bei 280° siedet sie noch nicht; ein Atom derselben besteht aus $4C10Cl1O$.

4C10Cl1O.

Chlor und die zusammengesetzten Aetherarten.

Von allen Aetherarten kennt man den Salzäther (Chlorwasserstoffäther) in seinem Verhalten zum Chlor am besten.

356. Nur im lebhaften Tageslichte, am besten den Sonnenstrahlen ausgesetzt, wirken Chlor und Salzäther auf einander; ist die Wirkung einmal erfolgt, so dauert sie auch im Schatten fort. Man leitet in einen Ballon Chlor und gasförmigen Salzäther, so dafs jedoch stets ein Ueberschufs von Salzäther darin vorhanden ist. Aus dem Ballon führt ein Rohr in eine gut abgekühlte Flasche, und aus dieser ein anderes in eine Flasche mit Wasser; in beiden sammelt sich die gebildete ätherartige Verbindung an. Das Wasser nimmt die gebildete Chlorwasserstoffsäure auf. Der ätherartige Körper wird der Destillation unterworfen; was in der Mitte der Operation übergeht, ist rein. Er riecht wie Chlorätherin, schmeckt süfs und pfefferartig; sein spec. Gew. ist 1,174. Er kocht bei 64°. Ein Atom desselben besteht aus $4C2Cl8H2Cl$.

Chlor und Chlorwasserstoffäther, 4C2Cl8H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 3,421) = 1 M. Kohlnstg., 2 M. Wassrstg., 1 M. Chlorg.

Diese Verbindung ist wie das Chlorätherin zusammen-

gesetzt, aber durch den Kochpunkt, und besonders durch ihr chemisches Verhalten sehr davon verschieden. Kali wirkt unbedeutend und Kalium gar nicht darauf ein. Man kann sie damit destilliren; sie verändert sich dabei nicht.

4C4Cl6H2Cl. 357. Diese Verbindung löst Chlor auf; wird die Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so findet eine Einwirkung auf einen Theil derselben Statt. Chlorwasserstoffsäure und eine an Chlor reichere Verbindung bilden sich; da diese einen etwas höheren Kochpunkt hat, als die vorhergehende, so kann man jene durch Destillation davon trennen. Sie riecht ähnlich, wie die vorhergehende, hat ein spec. Gew. von 1,372, und kocht bei 75°. Ein Atom derselben besteht aus 4C4Cl6H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 4,606) = 1 M. Kohlnstg., $1\frac{1}{2}$ M. Wassrstg., $1\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Kali in Alkohol gelöst, wirkt nur unbedeutend darauf ein; zu wiederholten Malen damit destillirt, bildet sich Chlorkalium und essigsaures Kali, $4C6H6Cl + 4\dot{K} = \dot{K}4C6H3O$ und 3K€l.

358. Löst man zu wiederholten Malen Chlor in diesen Verbindungen auf, und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so erhält man noch eine dritte und eine vierte wasserstoffhaltige Verbindung; das letzte Resultat der Einwirkung des Chlors auf den Salzäther ist Anderthalb-Kohlenstoffchlorid. Diese Verbindungen erhält man rein durch Destillation; die dritte hat ein spec. Gewicht von 1,530, sie kocht bei 102°. Ein Atom derselben besteht aus 4C6Cl4H2Cl.

4C6Cl4H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 5,792) = 1 M. Kohlnstffg., 1 M. Wasserstffg., 2 M. Chlorg.

4C8Cl2H2Cl. Die vierte ist sehr schwer vollkommen von der dritten zu trennen. Wenn sie so rein als möglich dargestellt wird, so hat sie ein spec. Gewicht von 1,64 und kocht bei 146°. Ein Atom derselben besteht aus 4C8Cl2H2Cl.

1 M. d. g. S. (sp. G. 6,972) = 1 M. Kohlnstffg, $\frac{1}{2}$ M. Wassrstffg., $2\frac{1}{2}$ M. Chlorg.

Die dritte und die vierte Verbindung werden durch Kali zersetzt, Chlorkalium bildet sich. Eine bekannte Säure jedoch, wie die Essigsäure bei der zweiten Verbindung, hat sich noch nicht nachweisen lassen.

359. Das Anderthalb-Kohlenstoffchlorid, 4C12Cl, welches sich auch sogleich bildet, wenn man Salzäther mit einem grofsen Ueberschufs von Chlor dem Sonnenlichte aussetzt, wird durch Schwefelkalium, welches man in Alkohol löst, so zersetzt, dafs sich Kohlenstoffchlorid, 4C8Cl, und Chlorkalium bilden und Schwefel ausgeschieden wird. Auf die vier vorhergehenden Verbindungen wirkt das Schwefelkalium nicht ein.

4C12Cl.

360. Chlor wirkt stark auf den Schwefelwasserstoffäther ein, indem Chlorwasserstoff sich entwickelt; wird das Product zuletzt den Sonnenstrahlen einige Tage lang ausgesetzt, so erhält man eine ölähnliche, unangenehm riechende, gelbe Flüssigkeit von 1,673 spec. Gewicht, welche bei 160° anfängt zu kochen, und sich dabei zersetzt. Ein Atom derselben besteht aus 4C8Cl2H1S.

Chlor- und Schwefelwasserstoffäther, 4C8Cl2H1S.

361. Leitet man zu Oxaläther in einer Retorte im Sonnenlichte einen Strom von trockenem Chlorgas, so lange noch eine Einwirkung Statt findet, so verwandelt er sich, indem Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt, in eine krystallinische Masse, welche man durch Ausdrücken zwischen Fliefspapier und Umschmelzen rein erhält; sie ist geruch-, farb- und geschmacklos; bei 144° schmilzt sie und zersetzt sich theilweise. Durch alle Auflösungsmittel wird sie mehr oder weniger schnell zersetzt; sie besteht aus 4C10Cl1O$\dddot{C}$. Mit einer Natronauflösung gekocht, giebt sie daran alle Oxalsäure und 6Cl ab, und erhält 3O vom Natron, wodurch eine Säure 4C4Cl4O gebildet werden müfste. In der That scheint das Natronsalz dieser Säure, welches dabei deliquescirt, in der Auflösung enthalten zu sein.

Chlor und Oxaläther.

4C10Cl1O$\dddot{C}$.

362. Chlorätheroxalsäure erhält man, wenn man eine Auflösung von Chlorätheroxamid, welches bei den Amiden angeführt werden wird, mit kohlensaurem Natron im Wasserbade, und zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe eindampft, wobei Ammoniak sich entwickelt und chlorätheroxalsaures Natron sich bildet; dieses löst man

4C10Cl1O$\dddot{C}$ + $\dot{H}\dddot{C}$.

in Wasser auf, versetzt die Auflösung mit so viel Schwefelsäure als nöthig ist, dafs nur die Säure frei wird, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, zieht sie mit Alkohol aus, worin nur die Säure sich auflöst, und läfst die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen. Man erhält alsdann eine aus Nadeln bestehende, farblose, zerfliefsende Masse, welche in Alkohol und Wasser löslich ist, die kohlensauren Salze unter Aufbrausen zersetzt und in Wasser lösliche Salze bildet; sie besteht aus $4C\,10Cl\,1O\dddot{C}+\dot{H}\dddot{C}$.

Uebergiefst man Chloroxaläther mit Alkohol, so bilden sich mehrere Producte, unter anderen eine ölartige Verbindung von 1,35 spec. Gew., welche bei 200° kocht, in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, und wahrscheinlich wasserfreie Chloratheroxalsäure, $4C\,10Cl\,O\,2\dddot{C}$, ist; mit Ammoniak giebt sie Aetheroxamid.

Chlor und Essigäther, $4C4Cl6H1O\bar{A}$

363. Chlor wirkt stark auf den Essigäther ein; es bilden sich dabei Salzäther, Chlorwasserstoffsäure und Chloressigäther, welchen man rein erhält, wenn man die erhaltene Flüssigkeit so lange destillirt, bis die Temperatur derselben 110°, wobei er anfängt sich zu zersetzen, beträgt, dann, was zurückbleibt, mit wenig Wasser mischt und unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure entwässert. Er ist flüssig, neutral, von pfefferähnlichem Geschmack, und von 1,301 spec. Gew. Er besteht aus $4C\,4Cl\,6H\,1O\bar{A}$. In Wasser geschüttet, zersetzt er sich damit zu Essigsäure und Chlorwasserstoff. Läfst man sehr lange Chlor auf diese Verbindung einwirken, so erhält man zuletzt eine Verbindung, die aus $4C\,10Cl\,1O\bar{A}$ besteht.

$4C10Cl1O\bar{A}$.

Chlor und Ameisenäther, $4C4Cl6H1O\bar{F}$.

364. Chlorameisenäther erhält man, wenn man mit dem Ameisenäther auf dieselbe Weise, wie mit dem Essigäther, verfährt, nur mit dem Unterschiede, dafs man die Temperatur von 90° bei der Destillation nicht überschreitet; denn jenseits dieser Temperatur wird der Chlorameisenäther zersetzt. Er ist eine schwach sauer reagirende Flüs-

sigkeit, von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack, welche mit Kali sich rasch zersetzt, indem ameisensaures und essigsaures Kali und Chlorkalium sich bilden; er besteht aus $4C\,4Cl\,6H\,1O\,\bar{F}$.

Chlor und Benzoëäther.

365. Auf den Benzoëäther wirkt Chlor erst zwischen 60° und 70° ein; hört die Einwirkung auf, so destillirt man die erhaltenen Producte, bis die Temperatur 190° beträgt. Das Uebergegangene giefst man auf Kalk, läfst es damit stehen, destillirt es wieder, und was zwischen 178° und 180° übergeht, stellt man mit Kalk unter die Glocke der Luftpumpe. Die Flüssigkeit, welche man alsdann erhält, hat ein spec. Gew. von 1,346, ist rauchend, weil sie sich mit dem Wasser der Luft zersetzt; mit Wasser zerlegt sie sich in Benzoësäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure. Sie besteht aus $18C\,16H\,3O\,6Cl$, vielleicht aus Chlorbenzoyl, $14C\,10H\,2Cl\,2O$, und aus $4C\,4Cl\,6H\,1O$. In der That kann man aus der Flüssigkeit, welche bis 190° nicht überdestillirt, wenn man die Temperatur bis 193° steigert und, so lange der Kochpunkt constant bleibt, mit dem Destilliren fortfährt, eine bedeutende Menge Chlorbenzoyl erhalten; doch ist bei der Schwierigkeit, diese Aetherart rein zu erhalten, zu fürchten, dafs das Untersuchte keine bestimmte Verbindung ist.

Bildung von Chlorbenzoyl.

Chlor und Kampheräther, $4C4Cl6H1O\bar{C}$.

366. Chlor wirkt sogleich auf Kampheräther ein; wenn die Wirkung aufgehört hat, wäscht man das Product mit Wasser und nachher mit wässerigem Weingeist, löst es in Alkohol auf, und destillirt diesen ab. Da der Chlorkampheräther nur in 8 Theilen Alkohol löslich ist, so sondert er sich dabei aus. Er ist dickflüssig, farblos und neutral, riecht angenehm, schmeckt bitter und hat ein spec. Gew. von 1,386; erhitzt zersetzt er sich, ehe er kocht. Durch eine alkoholische Kaliauflösung wird er zersetzt; es bildet sich kamphersaures und essigsaures Kali und Chlorkalium. Er besteht aus $4C\,4Cl\,6H\,1O\,\bar{C}$.

Chlor und

367. Der Oenanthäther erhitzt sich, wenn man Chlor

Oenanthäther, $18C8Cl28H3O$. hineinleitet, und Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich; wenn die Wirkung des Chlors vollendet ist, erwärmt man die erhaltene gelbe Verbindung, wodurch sie farblos wird, mischt sie mit reinem und alkalischem Wasser, und trocknet sie unter der Schwefelsäure-Glocke. Sie ist dickflüssig, riecht angenehm, schmeckt bitter, hat ein spec. Gewicht von 1,2912, ist nur in 15 bis 16 Theilen Alkohol löslich, und zersetzt sich bei der Destillation. Von einer wässerigen Kaliauflösung wird sie nach einiger Zeit vollständig zersetzt. Setzt man eine Säure zu der Auflösung, so scheidet sich ein ölartiger Körper, Chloroenanthsäure, aus; in der Flüssigkeit ist aufserdem essigsaures Kali und Chlorkalium enthalten. Das Oel löst man in kohlensaurem Kali auf, und entfärbt die Auflösung durch thierische Kohle; fällt das Oel wiederum daraus, und trocknet es unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure. Es ist farb- und geruchlos, schmeckt unangenehm, reagirt sauer, zersetzt sich, ehe es kocht, und verbindet sich mit den Basen zu Salzen. Es besteht aus $14C4Cl24H3O$; bei der Umänderung der Oenanthsäure, $14C28H3O$, in diese Säure sind in die Stelle von $4H$ demnach $4Cl$ getreten. Der Aether selbst besteht aus $18C8Cl28H3O = 4C4Cl6H1O14C4Cl22H2O$.

Chloroenanthsäure, $14C4Cl24H3O$.

Chlor und Brenzschleimäther, $4C10H10 + 10C8Cl8H5O$.

368. Trocknes Chlorgas wird von Brenzschleimäther absorbirt, ohne dafs Chlorwasserstoff sich entwickelt; er erwärmt sich dabei, und bildet zuletzt eine dickflüssige Masse, welche farblos ist, wenn man das überschüssige Chlor durch einen Strom von trockener Luft ausgetrieben hat, und doppelt so viel wiegt, als der Aether. Sie schmeckt bitter, riecht angenehm, ist neutral, und hat ein spec. Gewicht von 1,496; erhitzt zersetzt sie sich vor dem Kochpunkte. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich. In Wasser wird sie milchicht, indem etwas Chlorwasserstoffsäure sich bildet; durch eine weifse Kaliauflösung wird sie zersetzt, Alkohol bildet sich, und in der Flüssigkeit ist Chlorkalium, aber keine Schleimsäure ent-

halten. Sie besteht aus 14C8Cl16H6O, und da Alkohol und nicht Essigsäure bei ihrer Zersetzung mit Kali sich bilden, so ist es die Schleimsäure, welche das Chlor aufgenommen hat, aber ohne Wasserstoff abzugeben; sie besteht demnach aus 4C10H1O + 10C8Cl8H5O.

Chlor und Essigsäure.

Chloressigsäure.

369. Schüttet man in ein Gefäfs von weifsem Glase, von ungefähr 5 Quart Inhalt, welches man mit Chlorgas gefüllt hat, 16 Gran krystallisirte Essigsäure, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so verschwindet das Chlor nach einiger Zeit, an die Wände des Gefäfses setzen sich Krystalle an, und auf dem Boden sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit; in der Flasche ist hauptsächlich Chlorwasserstoff und Kohlensäure enthalten, welche, wenn man die Flasche einige Stunden lang offen stehen läfst, entweichen. Die Krystalle zerfliefsen, indem sie sich mit dem Wasser der Luft verbinden. Die Flüssigkeit, welche auf dem Boden der Flasche sich ansammelt, stellt man unter die Glocke der Luftpumpe mit Schwefelsäure und Kalihydrat, wodurch Wasser und Essigsäure daraus entfernt werden; zuerst krystallisirt daraus Oxalsäure und nachher die Chloressigsäure, welche man, indem man sie zwischen Papier unter die Glocke der Luftpumpe legt, von der anhangenden Essigsäure reinigt. Sie bildet farblose, bestimmbare Krystalle, riecht wenig, schmeckt bitter und beifsend, und zerstört die Stellen der Haut, womit sie in Berührung kommt. Sie zerfliefst an der Luft, ist sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt bei 46°, kocht zwischen 195° und 200°, und destillirt unverändert über; bei ihrem Schmelzpunkt hat sie ein specifisches Gewicht von 1,617. Die Krystalle bestehen aus 4C6Cl2H4O.

Salze derselben.

370. Die chloressigsauren Salze erhält man durch Sättigung der Säure mit den Basen; das Ammoniak-, das Kali- und Silberoxydsalz kann man krystallinisch erhalten; das Silbersalz besteht aus Åg4C6Cl3O. Mit Holzalkohol

oder Alkohol und etwas Schwefelsäure destillirt, geht ein zusammengesetzter Aether über, den man durch Zusatz von Wasser aus dem Destillat abscheiden kann. Beide Aetherarten sind ölartig, schwerer als Wasser, und riechen wie Münze; der mit Alkohol dargestellte besteht aus 4C10H1O + 4C6Cl3O, und der mit Holzalkohol aus 2C6H1O + 4C6Cl3O.

Zersetzung der Säure in Kohlensäure und Chloroform.

Mit Ammoniak im Ueberschufs gekocht, giebt die Chloressigsäure kohlensaures Ammoniak und Chloroform. Mit Kali findet dieselbe Zersetzung Statt, es wird jedoch zugleich 1 Theil Chloroform zersetzt, 4C6Cl2H4O = 2C 2H6Cl und 2C4O.

Chlor und Holzalkohol, Holzäther und die zusammengesetzten Holzätherarten.

Chlor und Holzalkohol.

371. Die Einwirkung des Chlors auf den Holzalkohol ist nach der Temperatur desselben verschieden; ist sie hoch, so finden Explosionen Statt. Bei einer niedrigen findet sie ohne Störung Statt, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und zuletzt bilden sich zwei Flüssigkeiten, wovon die obere eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser ist; die untere ist so schwer, wie Schwefelsäure, und hat einen hohen Kochpunkt. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt.

Chlor und Holzäther, 2C2Cl4H1O.

372. Leitet man reines und trockenes Holzäthergas und Chlorgas in einen Ballon, welcher dem hellen Tageslicht ausgesetzt wird, so findet erst nach einiger Zeit eine Einwirkung Statt; dann geht sie aber leicht von Statten, so dafs man die Gase nur sehr langsam einströmen lassen darf, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und eine ätherartige Flüssigkeit bildet sich, die man durch Destillation rein erhält. Sie riecht wie Chlorkohlenoxydgas, ihr specifisches Gewicht ist 1,315, kocht bei 105°, und destillirt über, ohne sich zu zersetzen; 1 Atom derselben besteht aus 2C2Cl4H1O.

1 M. d. g. V. (sp. G. 3,972) = 1 M. Ktg., 1 M. Chlg., 2 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

373. Läfst man auf diese Verbindungen an einem sehr hellen Orte Chlor im Ueberschufs einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 130° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,606 hat, und wie die vorhergehenden, nur weniger stark, riecht; 1 Atom derselben besteht aus 2C4Cl2H1O.

2C4Cl2H1O.

1 M. d. g. V. (sp. G. 6,3485) = 1 M. Kstg., 2 M. Chlg., 1 M. Wstg., ½ M. Sstg.

374. Setzt man diese Verbindungen dem Sonnenlichte aus, und läfst Chlor hinzuströmen, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei ungefähr 100° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,594 hat, und sehr stark riecht; 1 Atom derselben besteht aus 2C6Cl1O.

2C6Cl1O.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 4,360) = ½ M. Kstg., 1½ M. Chlg., ½ M. Sstg.

375. Chlor wirkt auf den Chlorwasserstoffholzäther nur im Sonnenlichte ein. Da die Verbindung, welche zuerst gebildet wird, bei 30°,5 kocht, so mufs man sie sehr sorgfältig abkühlen. Sie riecht wie Chlorätherin; ihr specifisches Gewicht ist 1,344; 1 Atom derselben besteht aus 2C2Cl4H2Cl.

Chlor und Chlorwasserstoffholzäther, 2C2Cl4H2Cl.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 2,94) = ½ M. Kstg., 1 M. Wstg., 1 M. Chlg.

Mit einer Auflösung von Kali in Alkohol destillirt, geht sie fast ganz unverändert über.

376. Läfst man mehr Chlor auf diese Verbindung einwirken, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 61° kocht, wie die vorige Verbindung riecht, und ein spec. Gewicht von 1,491 hat; sie besteht aus 2C4Cl2H2Cl. Läfst man eine Auflösung von Kali und Alkohol längere Zeit darauf einwirken, so zersetzt sie sich damit in ameisensaures Kali und Chlorkalium; sie ist also Chloroform.

2C4Cl2H2Cl. Chloroform.

377. Leitet man durch den Tubulus einer Retorte zum Chloroform, welches auf dem Boden der Retorte befindlich ist, einen Strom Chlorgas, destillirt das Chloroform im Sonnenlichte zu wiederholten Malen in diesem Strom, bis kein Chlorwasserstoffgas sich mehr entwickelt, schüttelt das gebildete Product mit Quecksilber, um ihm alles Chlor zu entziehen, und destillirt es nachher, so er-

Chlor und Chloroform, 2C8Cl.

hält man eine Flüssigkeit, die wie der Aetherholzchlorkohlenstoff riecht, ein specifisches Gewicht von 1,599 hat, und bei 78° kocht; sie besteht aus 2C8Cl.

1 M. d. g. V. (spec. Gew. 5,302) = ½ M. Kohlenstoffg., 2 M. Chlorg.

Chlor und Schwefelwasserstoffholzäther.

378. Das Chlor wirkt sehr stark auf den Schwefelwasserstoffholzäther ein. Der höchst unangenehme Geruch der Producte und die leichte Zersetzbarkeit derselben hat eine genaue Untersuchung derselben bisher verhindert. Das letzte Product scheint 2C6Cl1S zu sein.

Chlor und essigsaurer Holzäther, $2C4Cl2H1O\bar{A}$.

379. Leitet man so lange Chlor in essigsauren Holzäther, bis die Temperatur, welche anfänglich entstand, wieder gesunken ist, so entwickelt sich, wenn man die Temperatur wieder steigert, Chlorwasserstoffgas und Essigsäure; wenn keine Einwirkung des Chlors mehr Statt findet, so destillirt man, bis die Temperatur 143° beträgt, und reinigt den Rückstand, wie den Chloressigäther. Dieser Aether ist flüssig, riecht nach Essig, schmeckt süfs und brennend, hat ein specifisches Gewicht von 1,25, kocht bei ungefähr 145°, und zersetzt sich dabei. Mit Wasser zerlegt er sich langsam in Ameisensäure, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure, mit einer alkoholischen Kaliauflösung schnell in ameisensaures und essigsaures Kali und Chlorkalium; wenn er ganz rein ist, besteht er aus $1O2C4Cl2H\bar{A}$.

Chlor und oxalsaurer Holzäther.

380. Die Einwirkung des Chlors auf den oxalsauren Holzäther geht so langsam von Statten, die Producte sind so schwer von einander zu trennen, und zersetzen sich so schnell mit Wasser, dafs, obgleich sie sehr interessant zu sein scheinen, sie noch nicht hinreichend haben untersucht werden können.

Chlor und benzoësaurer Holzäther.

381. Erhitzt man benzoësauren Holzäther, zu welchem man so lange Chlor geleitet hat, als er noch etwas davon aufnimmt, so entweicht Chlorwasserstoffsäure, bis bei 194° und 195° der Kochpunkt constant bleibt, wobei der gröfste Theil des Products übergeht; unterwirft man das Uebergegangene einer wiederholten Destillation, so erhält man

zu-

zuletzt eine Flüssigkeit, welche zwischen 194 und 197° kocht und Chlorbenzoyl ist.

Chlorkohlenoxydholzalkoholid.

382. Chlorkohlenoxydholzalkoholid wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie die entsprechende Verbindung der Alkoholgruppe (s. 351.). Es ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch; sie ist schwerer als Wasser.

Uebersicht der Chlorverbindungen der Gruppen des Alkohols und Holzalkohols.

Uebersicht der wichtigsten Verbindungen, die durch Einwirkung des Chlors auf die Substanzen der Gruppen des Alkohols und Holzalkohols gebildet werden, und die Art ihrer Zusammensetzung.

Auf 4C8H (Aetherin).	Auf 4C10H1O (Aether).	Auf 4C10H2Cl (Chlorwasserstoffäther).	Auf 4C10H1S (Schwefelwasserstoffäther).
4C8H4Cl	4C2Cl8H1O	4C2Cl8H2Cl	4C8Cl2H1S
4C6H2Cl	4C4Cl6H1O	4C4Cl6H2Cl	
4C6H6Cl	4C10Cl1O	4C6Cl4H2Cl	
4C4H4Cl		4C8Cl2H2Cl	
4C4H8Cl		4C12Cl	
4C12Cl			

Auf $4C10H1O\bar{A}$ (Essigäther).	Auf 4C8H4O (Essigsäure).	Auf 2C6H1O (Holzäther).	Auf 2C6H2Cl (Chlorwasserstoffholzäther).	Auf $2C6H1O\bar{A}$ (Essigsaurer Holzäther).
$4C4Cl6HO\bar{A}$	4C6Cl2H4O	2C2Cl4H1O	2C2Cl4H2Cl	$2C4Cl2H1O\bar{A}$
$4C10ClO\bar{A}$		2C4Cl2H1O	2C4Cl2H2Cl	
		2C6Cl1O	2C8Cl	

Theorie dieser Verbindungen.

383. Bei vielen Verbindungen, die das Aetherin, der Alkohol und Holzalkohol bilden, bei den zusammengesetzten Aetherarten z. B. und der Essigsäure, ist es wohl keinem Zweifel unterworfen, dafs die Atome, welche von der ursprünglichen Gruppe in die Verbindungen übergehen, in derselben Lage, wie in der Gruppe, bleiben; bei dem Aether dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, dafs 4C8H in ihrer Lage geblieben sind, und 2H1O eine andere Lage haben, wie im Alkohol und in den zusammengesetzten Aetherarten. Schwerer ist es, eine begründete Hypothese anzugeben, bei welchen von den in der Tabelle

angeführten Verbindungen die Atome in der ursprünglichen Stellung der Gruppe sich befinden, und welche eine Umsetzung erlitten haben; dafs aber eine Umsetzung Statt findet, sieht man aus der Zerlegung des Chlorals, das zur Alkoholgruppe gehört, vermittelst Kali in ameisensaures Kali und Chloroform, welches, sowohl weil es durch Einwirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffholzäther sich bildet, als auch weil es mit Alkalien ein ameisensaures Salz giebt, zur Holzalkoholgruppe gehört. Eben so erleidet die Chloressigsäure, die zur Alkoholgruppe gehört, wenn sie mit Ammoniak gekocht wird, womit sie kohlensaures Ammoniak und Chloroform giebt, eine Umsetzung ihrer Atome, so wie auch die Essigsäure selbst, die, wenn ihr Barytsalz erhitzt wird, in Kohlensäure und Essigalkohol zerfällt. Die Atome der ursprünglichen Gruppe können in derselben Stellung bleiben, von welcher Natur und welcher Gestalt der Körper auch sein mag, welcher sich daran legt, oder welcher in die Stelle eines Atoms, das in der Gruppe nach Aufsen liegt und ausgeschieden worden ist, tritt. Tritt ein Atom von derselben Gestalt und Gröfse in die Stelle eines ausgeschiedenen, so wird die Gestalt und die Gröfse der Gruppe sich nicht ändern. Hat z. B. ein Atom Chlor dieselbe Gestalt und Gröfse, wie ein Atom Wasserstoff, so haben die Atome der fünf Verbindungen, welche durch Einwirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther entstehen, dieselbe Gröfse und dieselbe Form; solche Atomgruppen nennt man Typen, und aus der Thatsache, dafs in die Stelle eines Atoms Wasserstoff ein Atom Chlor tritt (ein Atom Chlor ein Atom Wasserstoff substituirt), leitet man ein Gesetz, das Substitutionsgesetz, ab, welches man mit Unrecht sogar so weit ausgedehnt hat, dafs man daraus folgerte, dafs das Wesen einer chemischen Verbindung nicht von der Natur, sondern von der Stellung der Atome gegen einander herrühre. Dafs ein Atom ein anderes substituirt, gilt nur für wenige Substanzen, denn man hat noch nicht gefunden, dafs z. B. Kohle und andere Körper dieser Art

Was man unter Typen und Substitutionsgesetz versteht.

durch Chlor ersetzt werden. Uebrigens sind auch Salze, z. B. die schwefelsauren isomorphen Salze, solche Typen; in diesen substituirt eine Basis eine andere, ein Metall ein anderes. Wird z. B. schwefelsaures Kupferoxyd durch Magnesia zerlegt, so dafs schwefelsaure Magnesia gebildet wird, oder durch Eisen, wodurch schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird, so bleibt die Type dieselbe, aber stets ist die chemische Verwandtschaftskraft bei der Bildung derselben thätig, welche bewirkt, dafs das Kupferoxyd durch Magnesia, oder das Kupfer durch Eisen aus der Type ausgeschieden wird. Bei den Verbindungen, welche durch Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige Substanzen gebildet werden, tritt offenbar derselbe Fall ein, wie bei den Verbindungen der Schwefelsäure und der Salpetersäure mit dem Benzin, bei denen an den Berührungsstellen der Atome, die sich verbinden, sich Wasser ausscheidet; eine weitere Verbindung der Wasserstoffatome des Benzins mit den Sauerstoffatomen der Säure findet aber wegen der Lage der Atome nicht Statt. So legen sich zwei Doppelatome Chlor an ein Atom der Wasserstoffverbindung; ein Atom Chlorwasserstoff, HCl, scheidet sich wegen der überwiegenden Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Chlor aus, und in die Stelle des Doppelatoms Wasserstoff tritt ein Doppelatom Chlor, welches, indem es in unmittelbare Berührung sowohl mit den Wasserstoff- als Kohlenstoffatomen kömmt, durch die gemeinschaftliche chemische Verwandtschaft zu denselben gebunden wird. Es erscheint hieraus wahrscheinlich, dafs die Wasserstoffatome rund herum um die Kohlenstoffatome liegen, oder auf eine solche Weise, dafs ein Doppelatom Wasserstoff aus der Verbindung austreten mufs, damit das hinzukommende Doppelatom Chlor auch von den Kohlenstoffatomen chemisch gebunden werden kann, und dafs deswegen je zwei Doppelatome Chlor zu einer Verbindung hinzukommen, wovon das eine sich mit Wasserstoff verbunden leicht ausscheidet, das andre aber fester gebunden wird. So wie sich zwei Doppel-

atome Chlor auf diese Weise an die eine Seite des Kohlenwasserstoffatoms legen, so legen sich an die eine Seite eines Atoms Aetherin 4 Atome Sauerstoff, und bilden ein Atom Essigsäure; und an die andern Seiten des Aetherins der Essigsäure legen sich nach einander 6 Doppelatome Chlor, wovon die Hälfte, mit Wasserstoff verbunden, sich ausscheidet, wodurch 1 Atom Chloressigsäure gebildet wird.

384. Unter den Verbindungen, welche durch Einwirkung von Chlor auf den Chlorwasserstoffäther und das Aetherin gebildet werden, sind zwei von gleicher Zusammensetzung, 4C 8H 4Cl und 4C 2Cl 8H 2Cl, die aber in chemischer Hinsicht, denn die letztere wird vom Kali unbedeutend, vom Kalium gar nicht angegriffen, und in physikalischer von einander verschieden sind, welches offenbar von der verschiedenen Lage der Atome in beiden Verbindungen gegen einander herrührt. Beim Aetherin legen sich 2 Doppelatome Chlor neben 1 Atom Aetherin; beim Chlorwasserstoffäther, in welchem der Wasserstoff des Chlorwasserstoffs so neben dem Aetherin liegt, wie im Salmiak neben dem Ammoniak, legen sich an eine andere Stelle, als da, wo der Chlorwasserstoff liegt, 2 Doppelatome Chlor, von denen sich 1 Doppelatom mit 1 Doppelatom Wasserstoff des Aetherins verbindet und ausscheidet, und das andere in die Stelle des Wasserstoffs tritt. In der Lehre von der chemischen Verwandtschaft werde ich weitläufig den Einfluſs, welchen die Lage der Atome auf die Wirkung der chemischen Verwandtschaftskraft haben kann, auseinandersetzen.

Der Fuselalkohol.

Das Fuselätherin, Amilen.

385. **Das Fuselätherin.** Destillirt man den Fuselalkohol zu wiederholten Malen über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man eine farblose, ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche leichter als Wasser ist und bei 160° kocht.

1 M. Fuselätheringas (spec. Gew. 4,904) = 5 M. Kstffg., 10 M. Wstffg.

386. **Der Fuselalkohol.** Bei der Destillation des Kartoffelbranntweins erhält man am Ende eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich ein ölartiger Körper aussondert. Man erhält ihn am besten, wenn man das, was bei der Rectification des Branntweins in der Blase und in dem Lutterkasten zurückbleibt (das Phlegma), rectificirt. Er schwimmt auf dem Wasser, welches zuletzt übergeht; er schwimmt gleichfalls auf dem Wasser, welches, wenn man von der Maische den Branntwein abdestillirt hat und die Destillation fortsetzt, übergeht. Man schüttelt ihn mehrere Male mit Wasser, und destillirt so lange davon ab, bis der Kochpunkt 132° beträgt; was vor dieser Temperatur übergeht, ist wasserhaltiger, etwas fuselalkoholhaltiger Alkohol. So lange die Temperatur 132° bleibt, geht Fuselalkohol über; steigt die Temperatur, so unterbricht man die Destillation. Die übergegangene Flüssigkeit unterwirft man noch einmal der Destillation; was bei 132° übergeht, ist reiner Fuselalkohol. Er ist farblos, dünnflüssig, schmeckt brennend und scharf, und hat den bekannten Fuselgeruch; sein spec. Gewicht ist 0,8184. Er ist wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich; er löst Natron und Kali, Schwefel, Phosphor und Jod ohne Veränderung auf; bei —20° wird er fest, bei 132° kocht er. Erhitzt brennt er mit bläulicher Flamme. An der Luft verändert er sich sehr wenig; nach Jahren reagirt er erst etwas sauer.

Der Fuselalkohol.

1 M. Fuselalkoholg. (sp. G. 3,07) = $2\frac{1}{2}$ M. Kstg., 6 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Sauerstg.

1 Atom Fuselalkohol, dessen Zusammensetzung aus der der Fuselätherschwefelsäure folgt, besteht aus 10C 24H 2O.

387. **Die Fuselätherschwefelsäure.** Diese Säure erhält man, wenn man gleiche Theile Fuselalkohol und concentrirte Schwefelsäure mit einander mischt, wobei die Flüssigkeit sich braun färbt, und ganz so wie bei der Darstellung der Aetherschwefelsäure verfährt; die Lösung des braungefärbten Barytsalzes entfärbt man durch Kohle. Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser; sehr

Die Fuselätherschwefelsäure.

concentrirt, zersetzt sie sich beim Kochen in Fuselalkohol und Schwefelsäure. Die Salze erhält man wie die ätherschwefelsauren; sie sind sämmtlich in Wasser löslich und schmecken bitter. Man hat sie bisher noch nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten, sondern nur in Schuppen und Blättchen. Das Kalisalz erhält man beim freiwilligen Verdampfen der Auflösung krystallinisch; im luftleeren Raume getrocknet, besteht es aus $\dot{K}\dddot{S}+10C\,22H\,1O\dddot{S}$. Das Barytsalz zersetzt sich bei längerem Kochen, indem schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet und Schwefelsäure frei wird. Das Kalk- und Barytsalz enthält ein Atom Krystallisationswasser. Das Bleisalz zersetzt sich noch leichter als das Barytsalz.

Essigsaurer Fuseläther.

388. **Essigsaurer Fuseläther.** Destillirt man 2 Theile essigsaures Kali, 1 Theil Fuselalkohol und 1 Theil Schwefelsäure, und reinigt das Uebergegangene durch Waschen mit kalihaltigem Wasser, vermittelst Chlorcalcium und Destilliren über Bleioxyd, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei 125° kocht und, ohne sich zu zersetzen, überdestillirt; sie riecht entfernt wie Essigäther, ist leichter als Wasser und unlöslich darin, in Alkohol löslich; von einer wässerigen Kaliauflösung wird sie langsam, von einer geistigen sehr rasch zersetzt, indem sich essigsaures Kali und Fuselalkohol bilden. Ein Atom derselben besteht aus $10C\,22H\,1O\bar{A}$.

1 M. d. g. V. (sp. Gew. 4,471) = $3\frac{1}{2}$ M. Kstg., 7 M. Wstg., 1 M. Sauerstg.

Sie ist dem Essigäther also ganz analog zusammengesetzt.

Leitet man zu dieser Verbindung Chlor, so lange noch eine Einwirkung Statt findet, indem man zuletzt die Flüssigkeit bis 100° erwärmt, so erhält man, wenn man das Product zuerst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und dann mit Wasser wäscht, und darauf vermittelst Schwefelsäure entwässert, eine farblose Flüssigkeit, die angenehm riecht, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, bis 150° erhitzt gelb wird, und der Destillation un-

terworfen sich zersetzt; sie besteht aus 10C4Cl18H1OÄ. Dem Chlor im Sonnenlichte ausgesetzt, wird sie noch weiter zersetzt.

Chlorwasserstofffuseläther.

389. Chlorwasserstofffuseläther. Durch Destillation von gleichen Theilen Phosphorchlorid und Fuselalkohol erhält man Chlorwasserstofffuseläther, welchen man durch Waschen mit kalihaltigem Wasser, vermittelst Chlorcalcium und Destillation, rein erhält; er ist flüssig, farblos, riecht aromatisch, ist in Wasser unlöslich, kocht bei 102°, und besteht aus 10C22H2Cl. Läfst man im Sonnenlichte Chlor im Ueberschufs auf diese Verbindung einwirken, so bildet sich Chlorwasserstoff und eine nach Kampher riechende Flüssigkeit, welche aus 10C16Cl6H 2Cl besteht.

Jodwasserstofffuseläther.

390. Jodwasserstofffuseläther. Läfst man 8 Theile Jod, 15 Theile Fuselalkohol und 1 Theil Phosphor kalt auf einander einwirken, und destillirt darauf langsam, so erhält man, wenn man das Uebergegangene vermittelst Wasser, Chlorcalcium und Umdestilliren gereinigt hat, eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, wie Knoblauch riecht, und in den Sonnenstrahlen sich zersetzt, indem Jod sich ausscheidet. Bei 120° kocht sie.

1 M. d. g. S. (spec. Gew. 6,79) = $2\frac{1}{2}$ M. Kstg., $5\frac{1}{2}$ M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Jg.

Durch eine Auflösung von Kali in Alkohol wird sie schnell zersetzt, indem Jodkalium sich bildet; ein Atom derselben besteht aus 10C22H2J. Auf dieselbe Weise erhält man die Bromverbindung, 10C22H2Br, welche der vorigen ähnlich ist, im Sonnenlichte sich jedoch nicht zersetzt.

Chlor und Fuselalkohol, 10C3Cl17H2O.

391. Leitet man so lange Chlor zum Fuselalkohol, als noch eine Einwirkung Statt findet, wobei Chlorwasserstoff sich bildet und die Flüssigkeit braun wird, so erhält man zuletzt eine ölartige Flüssigkeit, die man durch Waschen mit Wasser, worin etwas kohlensaures Natron aufgelöst worden ist, vermittelst Chlorcalcium und Um-

destilliren, rein erhalten kann. Sie ist gelb, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sie besteht aus 10C3Cl17H2O. Vielleicht würde man bei einer vollständigen Einwirkung des Chlors einen dem Chloral analog zusammengesetzten Körper erhalten.

Die Valeriansäure, Baldriansäure.

392. Die Valeriansäure. Erwärmt man Platinmohr etwas, und läfst Fuselalkohol darauf tröpfeln, so verbindet er sich mit dem Sauerstoff der Luft und Valeriansäure bildet sich. Da die Valeriansäure aus 10C20H4O besteht, so bildet sie sich auf dieselbe Weise aus dem Fuselalkohol, wie die Essigsäure aus dem Alkohol, indem 4O in die Stelle von 4H2O treten.

Darstellung vermittelst Fuselalkohol und Kalikalk,

Schüttet man 1 Theil Fuselalkohol in einen Kolben, und bedeckt ihn mit 10 Theilen Kalikalk, so erwärmt sich die Masse und wird gelb; stellt man darauf den Kolben in ein Metallbad von 170°, so wird sie weifs, indem Wasserstoffgas sich entwickelt. Die Temperatur steigert man bis 200°, und erhält diese einen halben Tag hindurch. Fuselalkohol entwickelt sich dabei durchaus nicht, sondern nur Wasserstoffgas. Den Ballon verschliefst man, und läfst ihn erkalten, weil die Masse sich sonst an der Luft entzündet; man zerreibt sie darauf mit Wasser, versetzt sie mit Schwefelsäure in geringem Ueberschufs, und destillirt so lange, bis die Valeriansäure übergegangen ist, welche auf dem übergegangenen Wasser schwimmt. Durch Sättigen mit kohlensaurem Natron und Destillation des valeriansauren Natrons mit Phosphorsäure erhält man die Säure ganz rein.

aus dem Destillat der Baldrianwurzel.

393. Diese Säure hat ihren Namen von der Baldrianwurzel *(Radix Valerianae)* erhalten; sie ist in dem Oel, welches man durch Destillation der Baldrianwurzel vermittelst Wasserdampf gewinnt, enthalten. Vom Oele trennt man sie, indem man sie mit Magnesia sättigt und das Oel abdestillirt; auch die wässerige Flüssigkeit, welche mit dem rohen Oele übergeht, enthält etwas Säure, die man an Natron binden kann. Die eingedampften valeriansauren Salze versetzt man mit Phosphorsäure, und destillirt die Vale-

riansäure ab, welche bei ungefähr 175° kocht; bei —15° ist sie noch flüssig. Vom Wasser, welches mit übergeht, kann man sie am besten durch Destillation trennen, indem man die Vorlage, wenn die Valeriansäure anfängt überzugehen, wechselt.

Eigenschaften derselben.

Sie ist farblos, ölartig, von einem eigenthümlichen, dem der Baldrianwurzel ähnlichen Geruch; durch Schwefelsäure wird sie zerlegt, durch rauchende Salpetersäure jedoch, selbst wenn sie damit destillirt wird, nicht verändert, eben so wenig von Brom und Jod, welche sich darin auflösen. Sie ist in 20 Theilen Wasser löslich, und hat ein spec. Gewicht von 0,937.

1 M. gasf. Säure (spec. Gew. 3,55) = 2¼ M. Kstg., 5 M. Wstg., 1 M. Sstg.

Von den stärkeren Säuren, selbst von der Essigsäure, wird die Valeriansäure aus ihren Salzen ausgeschieden; die Kohlensäure dagegen wird von ihr ausgetrieben. Mit der Kalkerde, Baryterde, Strontianerde, Magnesia, mit dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd, dem Manganoxydul und mehreren anderen Basen kann man die Valeriansäure zu krystallisirbaren Verbindungen vereinigen. Das Bleisalz ist in Wasser leicht, das Silbersalz nur wenig löslich. Man erhält es krystallinisch; es besteht aus $\dot{Ag}\,10C\,18H\,3O$. Sowohl die Valeriansäure, als die zweite Chlorvaleriansäure, verbinden sich noch mit 2 Atomen Wasser zu ölartigen Körpern, welche schwerer als Wasser sind; analog den gewöhnlichen Salzen angesehen, bestehen sie aus $3\dot{H}\,10C\,18H\,3O$ und $3\dot{H}\,10C\,10H\,8Cl\,3O$. Bei der Oxalsäure kommt ein ähnliches Verhältnifs des Sauerstoffs des Wassers zu dem der Säure vor.

Valeron.

394. Destillirt man valeriansauren Kalk mit Kalkerde, so geht ein farbloser, dünnflüssiger Körper über, den man durch Destillation über Kalkerde rein erhält, und welcher bei ungefähr 100° kocht, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, und aus $9C\,18H\,1O$ besteht; in der Retorte bleibt Kohlensäure an Kalkerde gebunden zurück, $10C\,18H\,3O - 1C\,2O = 9C\,18H\,1O$.

Erste Chlorvaleriansäure.

395. **Erste Chlorvaleriansäure.** Leitet man trocknes Chlor durch Valeriansäure, so findet eine so heftige Einwirkung Statt, dafs man sie zuerst abkühlen mufs, nachher erwärmt man sie, damit sie hinreichend flüssig bleibt. Wird kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, so leitet man durch die gebildete Verbindung einen Strom von Kohlensäure, um Chlor und Chlorwasserstoff vollständig daraus zu entfernen. Sie ist durchsichtig, dickflüssig, geruchlos, und schmeckt scharf brennend; bis 120° erhitzt, zersetzt sie sich. Sie ist schwerer als Wasser. Mit Wasser verbindet sie sich; das Wasser kann man nicht wieder davon abscheiden. Sie besteht aus 10C6Cl14H4O.

Zweite Chlorvaleriansäure.

396. **Zweite Chlorvaleriansäure.** Findet die Einwirkung des Chlors auf die Valeriansäure im Sonnenlichte Statt, und verfährt man dabei auf dieselbe Weise, wie bei der Darstellung der ersten Verbindung, so erhält man eine ähnliche Säure, welche man bis 150° ohne Zersetzung erhitzen kann, die jenseits dieser Temperatur sich aber zerlegt. Gegen Wasser verhält sie sich ähnlich, wie die Valeriansäure; sie besteht aus 10C8Cl12H4O. Die alkalischen Salze derselben sind leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz ist wenig löslich. Man erhält es krystallinisch; es besteht aus $\dot{A}g$10C8Cl10H3O.

Fuselaldehyd, 10C20H2O.

397. **Fuselaldehyd.** Die Salpetersäure wirkt heftig auf den Fuselalkohol ein; destillirt man das Product, so erhält man ein neutrales Oel von Reinettengeruch. Diese Substanz scheint identisch mit dem Oel zu sein, welches, wenn man Fuselalkohol und Schwefelsäure mit einander mengt, und dazu saures chromsaures Kali setzt, sich sogleich ausscheidet; es bildet sich gleichfalls, wenn man Schwefelsäure und Mangansuperoxyd auf den Fuselalkohol wirken läfst. Es ist leichter als Wasser, und besteht aus 10C20H2O; nach der Zusammensetzung würde es das Aldehyd des Fuselalkohols sein. Läfst man es mit einer verdünnten Auflösung von saurem chromsauren Kali kochen, so verwandelt es sich in Valeriansäure.

Der Wallrathalkohol.

398. Wallrathätherin. Destillirt man Wallrathalkohol zu wiederholten Malen mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man einen ölartigen Körper, welcher bei ungefähr 275° kocht und sich ohne Zersetzung überdestilliren läfst; er ist farb- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er brennt wie Talg.

Wallrathätherin, Ceten.

1 M. Wallrathätherin. (spec. Gew. 7,85) = 8 M. Kstg., 16 M. Wstg.

399. Wallrathalkohol. Zu 2 Theilen Wallrath, welche man bis zum Schmelzen erhitzt, setzt man allmälig 1 Theil Kalihydrat in kleinen Stücken hinzu. Es findet dabei eine Wärmeentwickelung und eine rasche Einwirkung Statt, wodurch öl- und margarinsaures Kali und Wallrathalkohol gebildet werden; durch Salzsäure, welche man etwas im Ueberschufs zusetzt, wird Chlorkalium gebildet, und Oel- und Margarinsäure, welche ausgeschieden werden, sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit mit dem Wallrathalkohol als eine ölartige Schicht an. Man kann diese, um jede Spur von Wallrath vollständig zu verseifen, noch einmal mit Kali behandeln, und dies Product wieder mit Salzsäure zerlegen. Durch Kochen mit Kalkbrei verbindet sich die Oel- und Margarinsäure mit der Kalkerde zu in Wasser und Alkohol unlöslichen Seifen; den Wallrathalkohol kann man daher aus der eingetrockneten Masse mit Alkohol ausziehen. Wenn man den Alkohol hat verdampfen lassen, so kann man den Wallrathalkohol noch in Aether auflösen, um ihn vollständig zu reinigen.

Wallrathalkohol, Aethal, 32C 68H 2O. Darstellung.

Der Wallrathalkohol schmilzt bei 48°; beim Erkalten erstarrt er zu einem krystallinischen, durchscheinenden, farblosen, fettartigen Körper; er ist geruch- und geschmacklos; bei 54° löst er sich in jedem Verhältnifs in Alkohol von 0,812 auf, und wenn er sich aus der Auflösung langsam aussondert, so bildet er krystallinische Blättchen.

Eigenschaften desselben.

In einer offenen Schale erhitzt, verflüchtigt er sich vollständig; von der Salpetersäure wird er zersetzt. Ein Atom desselben besteht aus 32C 68H 2O.

Wallrathätherschwefelsäure.

400. **Wallrathätherschwefelsäure.** Erhitzt man Wallrathalkohol mit Schwefelsäure in einem Wasserbade unter fortdauerndem Umrühren, löst, nachdem die Einwirkung Statt gefunden hat, die Masse in Alkohol auf, und sättigt sie mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so scheidet sich schwefelsaures Kali aus, und in der Flüssigkeit bleibt Wallrathalkohol und ein Kalisalz zurück. Durch Abdampfen gewinnt man das Kalisalz krystallinisch; den beigemengten Wallrathalkohol zieht man mit Aether aus. Aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt es in perlmutterartigen Blättchen. Es besteht aus $K\dddot{S} + 32C\,66H\,1O\,\dddot{S}$.

Chlorwasserstoffwallrathäther.

401. **Chlorwasserstoffwallrathäther.** Mengt man in einer Retorte eine gleiche Menge Phosphorchlorid und Wallrathalkohol mit einander, so findet bald eine starke Einwirkung Statt; sie schmelzen, Chlorwasserstoff entwickelt sich, und wenn man die Retorte erhitzt, so destillirt zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid und zuletzt Chlorwasserstoffwallrathäther; in der Retorte bleibt Phosphorsäure zurück. Den Aether wäscht man zu wiederholten Malen mit Wasser, und destillirt ihn zuletzt über etwas Kalk; er ist ölartig und besteht aus 32C 66H 2Cl.

Neutrale Aetherarten, welche eine Säure aus 32C 66H 1O enthalten, hat man bisher noch nicht künstlich darstellen können; eine solche Verbindung ist jedoch das reine Wallrath, welches aus margarinsaurem und ölsaurem Wallrathäther besteht. Noch weniger ist es gelungen, einen Wallrathäther dem gewöhnlichen Aether entsprechend darzustellen.

Aethalsäure. Darstellung.

402. **Aethalsäure.** Mengt man 1 Th. Wallrathalkohol mit 5 bis 6 Th. Kalikalk, und erhält das Gemenge eine Zeit lang bei einer Temperatur von 210° bis 220° in ei-

nem Metallbade, so entwickelt sich fortdauernd reines Wasserstoffgas, und im Rückstande ist eine neue Säure, Aethalsäure, enthalten. Versetzt man ihn zuerst mit Wasser, und übersättigt ihn darauf mit Salzsäure, so sondert sich die Säure, mit etwas Wallrathalkohol verunreinigt, ab; man wäscht sie gut mit Wasser aus, kocht sie mit Baryterdeauflösung, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, zieht den Wallrathalkohol mit Alkohol aus, und zerlegt das Barytsalz mit Salzsäure, wobei die Aethalsäure zurückbleibt. Man erhält an Säure mehr, als man an Wallrathalkohol angewandt hat, so vollständig ist die Einwirkung.

Eigenschaften derselben.

Die Aethalsäure ist fest, farb-, geschmack- und geruchlos, leichter als Wasser; geschmolzen erstarrt sie bei 55° zu einer aus feinen Nadeln bestehenden Masse; in Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die concentrirten heifsen Auflösungen erstarren beim Erkalten; aus den verdünnten erhält man die Säure in Nadeln. Erhitzt kocht sie wie der Wallrathalkohol und läfst keinen Rückstand. Die alkalischen äthalsauren Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, die übrigen darin unlöslich. Aethalsaures Kali erhält man, wenn man Aethalsäure mit kohlensaurem Kali schmilzt, wobei Kohlensäure entweicht, und das gebildete Salz in kochendem Alkohol auflöst, beim Erkalten desselben perlmutterartig; in einer geringen Menge Wasser löst es sich unverändert auf; durch viel Wasser wird es zersetzt. Das Natronsalz krystallisirt in breiten, perlmutterartigen Blättchen. Das Kalisalz besteht aus $\dot{K}\,32C\,62H\,3O$, und ein Atom der krystallisirten Säure aus $32C\,64H\,4O$; sie bildet sich also aus dem Wallrathalkohol, indem $4O$ in die Stelle von $4H\,2O$ treten, also auf dieselbe Weise, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Kohlenwasserstoffarten des Oelgases.

403. Da das Holzätherin aus $2C\,4H$, das Aetherin aus $4C\,8H$, und das Wallrathätherin aus $32C\,64H$ besteht, so ist zwischen den beiden letzteren eine Lücke vorhanden. Nur einen Kohlenwasserstoff hat man bisher dargestellt,

welcher dahin gehört; er ist in dem Leuchtgas enthalten welches man erhält, wenn man Oel bei der Rothglühhitze zersetzt, und dessen man sich eben so wie des Steinkohlengases zur Erleuchtung bedient. Dieses Gas preſst man in starke Gefäſse, um ein transportables Gaslicht sich zu verschaffen. Wenn man in ein Gefäſs 30 Mal mehr, als es gewöhnlich an Gas faſst, hineinpreſst, so sondert sich der vierte Theil des angewandten Gases flüssig ab. Man kann, indem man das Gefäſs umkehrt und den Hahn des Rohres, woraus sonst das Gas ausströmt, ein Wenig öffnet, die Flüssigkeit in eine Retorte, die bis zu einer sehr niedrigen Temperatur erkaltet worden ist, abflieſsen lassen. Diese Flüssigkeit besteht aus drei verschiedenen Substanzen, wovon man die eine fest erhalten kann, die beiden anderen nur tropfbar-flüssig. Die feste und die eine tropfbar-flüssige Substanz kann man, da sie bei $86\frac{1}{2}^{\circ}$ kochen, leicht von der anderen tropfbar-flüssigen, die noch unter dem Gefrierpunkte kocht, durch Destillation trennen; und die feste, die bei $57\frac{1}{2}^{\circ}$ fest wird, kann alsdann von der flüssigen, die bei -18° noch nicht fest wird, durch Auspressen zwischen sehr kaltem Papier getrennt werden. Die feste Verbindung ist Benzin. Das specifische Gewicht der tropfbar-flüssigen Verbindung ist 0,602; sie ist die leichteste aller bekannten Flüssigkeiten. Ein Maaſs in dieser Verbindung besteht aus 2 M. Kohlenstoffgas und 4 M. Wasserstoffgas; sie enthält also dasselbe Verhältniſs an Kohlenstoffgas und Wasserstoffgas, wie das Aetherin und Holzätherin. Das specifische Gewicht des Gases ist doppelt so groſs, als das des Aetherins. Es wird sich daraus vorher sagen lassen, wie die Verbindungen, welche dieser Körper eingeht, zusammengesetzt sind; sie werden bei derselben Gewichtsmenge an Kohlenwasserstoffgas nur halb so viel von den anderen damit verbundenen Substanzen enthalten, als die Aetherinverbindungen.

404. Die tropfbar-flüssige Verbindung, welche bei

$86\frac{1}{2}$° kocht, ist nach einer Untersuchung so zusammengesetzt, dafs in 1 Maafs 3 M. Kohlenstoffgas und 4 M. Wasserstoffgas enthalten sind; da sie aber eine Auflösung von Benzin in der eigenthümlichen Verbindung ist, so bezieht sich diese Angabe nur auf die Zusammensetzung dieser Auflösung. Diese Kohlenwasserstoffverbindungen vereinigen sich, wie ich es schon vom Benzin angeführt habe, mit der Schwefelsäure zu eigenthümlichen Säuren, welche ohne Zweifel der Benzinschwefelsäure analog zusammengesetzt sind, und die eine nähere Untersuchung verdienen.

Margarone.

405. In welcher Beziehung zum Wallrathalkohol oder zu der Margarinsäure die Körper stehen, welche man durch Destillation von Margarinsäure und Stearinsäure mit Kalkerde erhält, läfst sich weder aus ihrer Bildung, noch aus ihrer Zusammensetzung mit Bestimmtheit nachweisen. Nimmt man auf vier Theile Säure einen Theil Kalkerde, so bleibt kohlensaure Kalkerde zurück, brennbare Gasarten entwikkeln sich, und in der Vorlage erhält man eine talgähnliche Masse, welche aus einem festen und einem flüssigen Körper besteht. Durch Auflösen in Alkohol und durch Umkrystallisiren erhält man den festen Körper rein; er ist weifs, krystallinisch und von perlmutterartigem Aussehen; mit Margarinsäure bereitet, schmilzt er bei 77°, mit Talgsäure (Stearinsäure) bei 86°. Jenen hat man Margaron, diesen Stearon genannt; vielleicht sind beide nur durch eine Beimengung verschieden. Das Margaron besteht aus 32C64H1O; es wird sehr leicht durch Schwefelsäure zersetzt. Destillirt man Margarinsäure mit einem Ueberschufs von Kalkerde, so erhält man einen flüssigen, ölartigen Körper, Saponin, dessen Kochpunkt bei der Destillation steigt; auf 1C enthält er 2H, und ist leichter als Alkohol. Treibt man die Dämpfe von verschiedenen Oelarten, z. B. von Hanföl oder von fettigen Säuren, durch ein glühendes Rohr, so erhält man verschiedene Kohlenwasserstoffarten, welche wie das Saponin zusammengesetzt sind; es scheint daher,

dafs die Kalkerde für die Bildung desselben keine nothwendige Bedingung ist, so wie auch bei der Destillation der Talgsäure sich unter anderen Producten Margaron bildet.

Der Essigalkohol.

Essigätherin, Mesitylen.

406. **Essigätherin.** Destillirt man vorsichtig dem Maafse nach 1 Theil rauchende Schwefelsäure und 2 Theile Essigalkohol, so schwimmt auf der übergegangenen wässerigen Flüssigkeit ein ölartiger Körper, welcher ein Viertel dem Maafse nach vom Essigalkohol beträgt; er wird mit schwach alkalischem, und dann mit reinem Wasser gewaschen, darauf im Wasserbade erhitzt und dann destillirt, bis die Temperatur über 136° steigt. Durch Kochen über Chlorcalcium, und durch eine zweite Destillation erhält man ihn rein; er ist farblos, riecht wie Knoblauch, kocht bei 131°6, und besteht aus $6C\,8H$.

Chloressigätherin.

Leitet man Chlorgas in diesen Körper, so findet eine Temperaturerhöhung Statt, Chlorwasserstoffgas entwickelt sich, und ein krystallinischer Körper bildet sich. Aus einer gesättigten heifsen Auflösung in Aether erhält man ihn beim Erkalten derselben in Krystallen und rein von dem Kohlenwasserstoff. Er läfst sich bei einer hohen Temperatur destilliren, ohne zersetzt zu werden; von den Alkalien wird er nicht verändert; in Wasser ist er unlöslich. Er besteht aus $6C\,8H\,2Cl$.

Essigalkohol, Essiggeist, Acetan.

407. **Essigalkohol.** Man erhält ihn durch Destillation von entwässerter essigsaurer Baryterde; kohlensaure Baryterde bleibt in der Retorte zurück, und Essigalkohol geht über, $\dot{Ba}\,4C\,6H\,3O = \dot{Ba}\,1C\,2O$ u. $3C\,6H\,1O$.

Essigsaurer Baryt giebt erhitzt kohlensauren Baryt und Essigalkohol.

Leitet man die Destillation mit sehr langsam steigender Wärme, so bildet sich aus der Essigsäure nur Kohlensäure und Essigalkohol. Je rascher man die Temperatur steigert, um so mehr wird vom Essigalkohol zerstört; Kohle bleibt alsdann zurück, und ein brenzliches Oel verunreinigt den Essigalkohol.

1 M. Essigalkoholg. (sp. Gew. 2,04) = $1\frac{1}{2}$ M. Kstg., 3 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

Die

Die Flüssigkeit ist demnach so zusammengesetzt, wie es aus der angeführten Zersetzung des essigsauren Baryts folgt.

Am vortheilhaftesten gewinnt man ihn durch Destillation von essigsaurem Bleioxyd.

Am wohlfeilsten, in grofser Menge und sehr rein erhält man den Essigalkohol, wenn man entwässertes essigsaures Bleioxyd erhitzt. Bei einer gewissen Temperatur (das schmelzende erstarrt bei 192°) schmilzt es, Kohlensäure und Essigalkohol, welchen man in einem Abkühlungsapparat verdichtet, entwickeln sich. Nach einiger Zeit, wenn die Temperatur bis 280° gestiegen ist, erstarrt der Rückstand plötzlich; was dann zurückbleibt, ist $3\dot{P}b\,2\bar{A}$, so dafs also ein Drittel der Essigsäure sich in Kohlensäure und Essigalkohol zerlegt hat. Man setzt alsdann die Destillation fort. Das Bleioxyd giebt seinen Sauerstoff an einen Theil der Essigsäure ab, und die übrige Essigsäure zersetzt sich gleichfalls in Kohlensäure und Essigalkohol.

Die Essigsäure, welche den rohen Essigalkohol aufgelöst enthält, sättigt man mit einer Kaliauflösung ab, wobei sich zwei Schichten bilden; die untere ist eine Auflösung von essigsaurem Kali in Wasser; die obere unterwirft man im Wasserbade der Rectification. Den Essigalkohol, welcher dabei übergeht, läfst man eine Zeit lang über Chlorcalcium stehen; er ist alsdann wasserfrei und rein. Der Rückstand von der Rectification besteht aus zwei Schichten; die schwere besteht aus Wasser, worin etwas Essigalkohol aufgelöst ist; die leichtere ist in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich, ist dünnflüssig, leichter als dasselbe, und riecht dem Essigalkohol ähnlich. Der Destillation unterworfen, steigt ihr Kochpunkt von 70° bis 130°. Durch wiederholte Destillation kann man eine zur Untersuchung hinreichende Menge von dieser Substanz, welche bei 120° kocht, und die man Dumasin genannt hat, erhalten; ein Maafs derselben besteht im gasförmigen Zustande, in welcher ihr spec. Gewicht zu 5,2 gefunden worden ist, aus 5 Maafs Kohlenstoffgas, 8 Maafs Wasserstoffgas und ½ Maafs Sauerstoffgas.

Dumasin.

Eigenschaften desselben.

Der Essigalkohol ist farblos, dünnflüssig, riecht und schmeckt eigenthümlich, kocht bei 55°,6, hat ein spec. Gew. von 0,7921, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether auf. An der Luft und durch die Auflösung der Alkalien wird er nicht verändert; ist er aber mit Alkalien in Berührung der Luft ausgesetzt, so wird rasch Sauerstoff absorbirt, wobei sich ein saurer Körper bildet.

Essigätherschwefelsäure und Essigätherdoppeltschwefelsäure.

408. Essigalkohol und Schwefelsäure. Setzt man zu 4 Theilen Essigalkohol 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, so bildet sich Essigätherschwefelsäure, setzt man 8 Theile hinzu, Essigätherdoppeltschwefelsäure; die Flüssigkeiten verdünnt man mit Wasser, sättigt sie mit kohlensaurer Kalkerde oder Baryterde ab, und dampft die filtrirte Auflösung zur Krystallisation ab. Aus dem Kalk- oder Barytsalz stellt man die anderen Salze dar. Den essigätherschwefelsauren Kalk erhält man in Nadeln, $\dot{C}a\,6C\,10H\,1O\,\dddot{S} + \dot{H}$, dessen Krystallwasser man durch Erhitzen entfernen kann, den essigätherdoppeltschwefelsauren Kalk als eine körnige Masse, welche an der Luft zerfliefst, $2\dot{C}a + 6C\,10H\,1O + 2\dddot{S} + \dot{H}$; auch aus dieser Verbindung läfst sich das Wasser durch Erhitzen austreiben. Das Barytsalz, $2\dot{B}a + 6C\,10H\,1O + 2\dddot{S}$, krystallisirt in glänzenden Schuppen. Die Säuren kann man, indem man die Basen vorsichtig heraus fällt, in Wasser gelöst erhalten; versucht man die Auflösungen zu concentriren, so zersetzen sie sich und der Aether des Essigalkohols entweicht.

Chlorwasserstoffessigäther, Mesitylchlorid.

409. Chlorwasserstoffessigäther. Leitet man Chlorwasserstoff in Essigalkohol, so wird er rasch absorbirt. Fährt man mit dem Hineinleiten fort, so erhält man zuletzt eine ölartige, braune Flüssigkeit, von welcher man durch Waschen mit kaltem Wasser und gelinde Digestion mit Bleioxyd die überschüssige Säure entfernt; vermittelst Chlorcalcium erhält man sie wasserfrei. Rein erhält man diese Verbindung, wenn man zu 1 Theil Essigalkohol, welchen man durch Eis kalt erhält, 2 Theile Phos-

phorchlorid, PCl^5, nach und nach hinzusetzt, und darauf von Zeit zu Zeit so viel Wasser, als zur Zersetzung des letzteren nöthig ist. Bei einem Zusatz von Wasser scheidet sich die Verbindung als eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit aus. Der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich; sie besteht aus 6C10H2Cl. Mit Wasser zerlegt sie sich, bis das Wasser mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, indem sich Essigätherin und Chlorwasserstoff bilden. Eine entsprechende Jodverbindung erhält man, wenn man auf 1 Theil Jod 2 Theile Essigalkohol und dann Phosphor hinzusetzt; durch Wasser wird sie ausgeschieden; sie ist farblos und ölartig.

Der Aether des Essigalkohols, Mesityloxyd.

410. Den Aether des Essigalkohols erhält man unrein durch Einwirkung der Schwefelsäure auf den Essigalkohol, aber sehr leicht rein, wenn man Chlorwasserstoffessigäther in Alkohol auflöst und zu der erwärmten Flüssigkeit eine Auflösung von Kali in Alkohol hinzusetzt, bis sie alkalisch reagirt. Durch einen Zusatz von Wasser scheidet man den Aether ab, er wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt; was bei 120°, dem Kochpunkt dieses Aethers, übergeht, ist rein. Er ist flüssig, farblos, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; er besteht aus 6C10H1O.

Wirkung der Salpetersäure,

411. Verdünnte Salpetersäure wirkt gar nicht, concentrirte sehr heftig auf den Essigalkohol ein. Man erhält dadurch zwei Verbindungen, wovon die eine dünn-, die andere dickflüssig ist; jene enthält wahrscheinlich salpetrichte Säure, versucht man sie zu destilliren, so explodirt sie; diese, welche bei einer längeren Einwirkung der Salpetersäure sich bildet, und die man rein erhält, wenn man Essigätherin mit Salpetersäure kocht, enthält keinen Stickstoff. Sie verhält sich wie eine Säure, und besteht aus 6C8H2O; ihrer Zusammensetzung nach würde sie der Aldehyd des Essigalkohols sein.

des Chlors auf den

412. Leitet man so lange Chlor in Essigalkohol, als es noch aufgenommen wird, so bleibt zuletzt, indem Chlor-

Essigalkohol. wasserstoff fortgeht, ein ölartiger Körper zurück, welcher bei 126°,5 kocht, sich aber dabei zum Theil zersetzt, und aus 6C4Cl8H2O besteht; er hat sich also gebildet, indem 8Cl auf den Essigalkohol 6C12H2O einwirkten, und die Hälfte davon sich als Chlorwasserstoff ausschied. Löst man diesen Körper in einer warmen Kalilösung auf, so bilden sich Chlorkalium und eine Verbindung von Kali mit einer eigenthümlichen Säure, welche demnach aus 6C8H4O bestehen mufs, und sich zum Essigalkohol wie die Essigsäure zum Alkohol verhält.

Gehört der Essigalkohol zu den Alkoholen?

413. Obgleich der Essigalkohol selbst und in vielen seiner Verbindungen eine grofse Uebereinstimmung mit den vier vorher abgehandelten Alkoholarten zeigt, so findet doch auch wiederum ein so grofser Unterschied Statt, dafs man ihn davon trennen kann; die Schwefelsäure sättigt, nachdem er sich damit verbunden hat, noch eben so viel an Basis, wie vorher. Indifferente Aetherarten mit sauerstoffhaltigen Säuren hat man mit ihm noch nicht darstellen können, und von den ätherähnlichen Verbindungen, die er liefert, zerlegt sich keine so mit Alkalien, dafs wieder Essigalkohol gebildet würde.

Wie verhält er sich zur Alkohol- und Holzalkoholgruppe?

414. Eben so wenig läfst sich genügend angeben, wie er sich zur Alkohol- und Holzalkoholgruppe verhält. Die Zersetzung der Essigsäure in Essigalkohol und Kohlensäure wird schon bewirkt, wenn man concentrirte Essigsäure durch ein schwach glühendes Rohr leitet; er bildet sich, wenn man Zucker, Citronensäure und andere ihnen verwandte Substanzen der trocknen Destillation unterwirft, wenn man Citronensäure mit Schwefelsäure destillirt, und auf andere Weisen, welche zeigen, dafs er durch die Lage und Verbindung der Atome der Alkoholgruppe nahe steht. Mit unterchlorichtsaurer Kalkerde giebt er Kohlensäure und Chloroform, und mit Kali und Jod Jodoform. Kali in Stücken soll den Essigalkohol so zersetzen, dafs Xylitöl und Xylitharz gebildet werden; welches von hohem Interesse sein würde, deswegen aber einer besonderen Bestätigung bedarf. Durch zwei-

fach-chromsaures Kali wird er zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt. Mit Kalikalk erhitzt, zersetzt er sich in Kohlensäure und Grubengas.

Das Alkarsin, welches man durch Destillation von essigsaurem Kali mit arsenichter Säure erhält, und die Verbindungen, welche es liefert, sind beim Arsenik (Bd. II. Abth. 2., s. 681.), und die Verbindung, welche man durch Einwirkung des Platinchlorids auf Essigalkohol erhält, beim Platin (Bd. II., Abth. 2., s. 459.) abgehandelt worden.

Das Glycerin.

Glycerin, Oelsüfs.

Darstellung.

415. Glycerin erhält man am leichtesten bei der Bereitung des gewöhnlichen Bleipflasters. Man erhitzt 2 Theile Baumöl, 1 Theil Bleioxyd (Bleiglätte) bis zu 125°, und erhält diese Temperatur, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser hinzugiefst, bis nach ungefähr 2 Stunden die Verseifung vollständig erfolgt ist; dann setzt man Wasser zu der Masse, und knetet sie damit durch, wodurch das Glycerin aufgelöst wird, indem das Bleipflaster ungelöst zurückbleibt. Durch die wässerige Auflösung leitet man Schwefelwasserstoffgas, um das darin aufgelöste Bleioxyd herauszufällen, und kocht sie mit thierischer Kohle, bis sie farblos ist. Man dampft sie darauf im Wasserbade ab, und läfst sie nachher so lange unter der Glocke der Luftpumpe stehen, bis sie nichts an Gewicht mehr verliert. Das Glycerin, welches zurückbleibt, ist dickflüssig, etwas gelblich gefärbt, hat ein specifisches Gewicht von 1,2, schmeckt intensiv süfs, ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser löslich, in Aether unlöslich. Mit Wasser gekocht, verflüchtigt es sich etwas; mit den Wasserdämpfen erhitzt, wird es zersetzt. Von Salpetersäure wird es leicht zersetzt zu Kohlensäure, Oxalsäure und Wasser. Mit Braunstein und Schwefelsäure giebt es Ameisensäure und Kohlensäure. Es ist nicht gährungsfähig, und besteht aus 3C8H3O.

Eigenschaften desselben.

Glycerinschwefelsäure.

416. Mischt man ½ Theil Glycerin und 1 Theil Schwefelsäure, versetzt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie

mit Kalkerde und filtrirt sie, so erhält man bei vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit glycerinschwefelsauren Kalk in farblosen Nadeln krystallisirt, welche in Alkohol unlöslich, und in Wasser sehr leicht löslich sind. Bei 110° verlieren sie ihr Krystallisationswasser; sie bestehen alsdann aus $6C\,14H\,5O\dddot{S} + \dot{C}a\dddot{S}$. Wird die Auflösung dieses Salzes gekocht, so zersetzt es sich in schwefelsaure Kalkerde, Glycerin und Schwefelsäure; versetzt man sie so lange mit Oxalsäure, als noch oxalsaurer Kalk ausgeschieden wird, so erhält man eine Auflösung der Glycerinschwefelsäure in Wasser. Beim Verdampfen, selbst unter der Glocke der Luftpumpe, wird sie zersetzt; sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, und bildet mit den Basen in Wasser leichtlösliche Salze.

Wirkung von Chlor und Brom,

417. Glycerin löst Jod ohne Zersetzung auf; mit Chlor und Brom zersetzt es sich, Chlor- und Bromwasserstoff entweichen, und beim Zusatz von Wasser sondert sich, wenn man Brom hat einwirken lassen, ein ölartiger Körper, $6C\,3Br\,11H\,5O$, aus, welcher in Alkohol und Aether löslich ist und ätherisch riecht; wenn man Chlor hat einwirken lassen, ein weifser, flockiger Körper von ätherischem Geruch und bitterm Geschmack, $6C\,3Cl\,11H\,5O$.

von Kalikalk auf Glycerin.

418. Wird Glycerin mit Kalikalk erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und ameisensaures und essigsaures Kali bilden sich. Dieselben Producte giebt ameisensaurer Aether, $4C\,10H\,1O\,2C\,2H\,3O$, der vom Glycerin, wie es an Schwefelsäure gebunden ist, nur durch ein Atom Wasser, welches das Glycerin mehr enthält, verschieden ist. Die Atome im Glycerin müssen demnach zu denen im ameisensauren Aether in einem gewissen Verhältnifs, was ihre Lage anbetrifft, stehen; was die Zusammensetzung anbelangt, so verhält sich das Glycerin zum ameisensauren Aether, wie der Traubenzucker zur Aetherkohlensäure.

Glycerin in den Oel- und Fettarten.

419. Aufser mit Schwefelsäure kann man Glycerin weder zu einer sauren noch neutralen Verbindung mit anderen Säuren vereinigen; in den Pflanzen und Thieren kommen dagegen neutrale Verbindungen, die das Glycerin ein-

geht, sehr verbreitet vor. Verseift man Margarine oder Elaine oder ein Gemenge beider, woraus das meiste thierische Fett besteht, so verbindet sich sowohl die Säure, als die mit der Säure verbundene Substanz, jede mit einem Atom Wasser, so dafs dabei dasselbe Statt findet, als wenn man eine Aetherart dieser Säure mit Kali zersetzt. Mit einem Atom Säure sind 3C4H1O verbunden, welche Verbindung demnach das Aethyloxyd dieser Gruppe ist, und in dem möglichst entwässerten Glycerin sind zwei Atome Wasser mehr enthalten, 3C8H3O; die Schwefelsäure verbindet sich dagegen mit der doppelten Menge. Bei den Fettarten und fettigen Säuren werde ich auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Die Gruppe der Holzfaser, der Zuckerarten und der diesen verwandten Substanzen.

420. Die Holzfaser, die Stärke, das Gummi, das *Dextrin*, der Rohrzucker, der Milchzucker, der Fruchtzucker, Stärkezucker (Traubenzucker) und mehrere andere Substanzen gehören zu einer Gruppe; denn durch Aufnahme oder Ausscheidung von Wasser ändert sich die eine Substanz in die andere um, und da der Frucht- und Stärkezucker sich durch Gährung in Kohlensäure und Alkohol zerlegen, so wird diese Gruppe am zweckmäfsigsten nach den Alkoholen und vor dem Grubengase und mehreren andern Producten, welche durch Verwesung und Zersetzung der Substanzen dieser Gruppe gebildet werden, abgehandelt. Es gehören dazu auch der Mannit, die Milchsäure und mehrere andere Substanzen, welche, was ihre Bildung und Zusammensetzung anbetrifft, in naher Beziehung zu diesen Substanzen stehen. Die Holzfaser, die Stärke, das Gummi, der Rohrzucker und der Fruchtzucker gehören zu den Hauptbestandtheilen der Pflanzen, und bieten für die chemischen Processe in den Pflanzen und bei der Benutzung derselben so viele wichtige That-

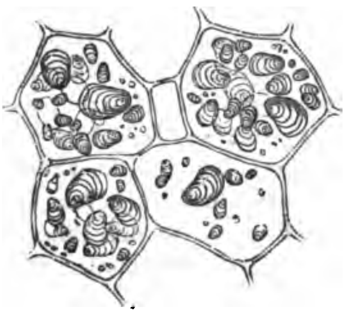
sachen dar, dafs das Studium derselben einen grofsen Theil der Pflanzenchemie ausmacht; der Milchzucker gehört dagegen der Thierchemie an. Hier mufs von den Substanzen dieser Gruppe nur, was vom allgemeinen wissenschaftlichen Gesichtspunkte wichtig ist, erwähnt werden.

Um die Zersetzungen und Umänderungen der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen gut übersehen zu können, ist es zweckmäfsig, zuerst anzugeben, wie die wichtigsten derselben, wenn sie nicht an Basen gebunden, zusammengesetzt sind, und zwar in krystallisirtem Zustande, oder, wenn sie nicht krystallisiren, so entwässert, als es ohne Zersetzung möglich ist.

Holzfaser	=	12C 16H 8O.
Stärke	=	12C 20H 10O.
Dextrin	=	12C 20H 10O.
Gummi	=	12C 20H 10O.
Rohrzucker	=	12C 22H 10O.
Fruchtzucker	=	12C 24H 12O.
Milchzucker	=	12C 24H 12O.
Stärkezucker	=	12C 28H 14O.

Stärke, Amylum. Vorkommen, Gestalt der Stärkekügelchen.

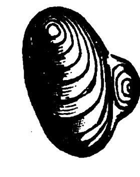
421. **Die Stärke.** Die Stärke besteht aus Kügelchen von $\frac{1}{80}$ bis $\frac{1}{800}$ Linie Durchmesser. Diese Kügelchen, welche gewöhnlich eiförmig sind, haben inwendig einen Kern, der mit lockeren und dichten Schichten concentrisch umgeben ist, welches man leicht vermittelst eines stark vergröfsernden Mikroskops, wenn man die Kügelchen darunter rollen läfst, beobachten kann. Eine grofse Anzahl derselben liegt in einer geschlossenen Zelle; so kommt sie in den Knollen der Kartoffeln, in dem Saamen der Getreidearten und Hülsenfrüchte,



Bildung derselben.

und in dem Stamm der Bäume vor. Die Kerne der Kügelchen bilden sich unstreitig in den Zellen der Pflanzen, indem sich aus der Flüssigkeit, womit die Zelle gefüllt ist, eine kleine Menge Stärke aussondert, welche den Kern bildet, um den sich schichtweise neue Mengen legen; manchmal liegen zwei, drei oder vier Kügelchen





dicht neben einander und um diese legen sich gemeinschaftliche Schichten. Die Form und Gröfse der Kügelchen sind etwas verschieden, je nachdem man die Stärke aus verschiedenen Pflanzen gewinnt. Man stellt sie gewöhnlich aus Kartoffeln oder Waizen dar, indem man die Zellen zerreifst und sie durch Schlämmen reinigt. Ihr specifisches Gewicht beträgt 1,53. Wegen ihrer rundlichen Form und ihres specifischen Gewichts, welches bedeutend gröfser als das des Wassers ist, setzt sich die Stärke leicht aus dem Wasser ab. Werden die Stärkekügelchen mit kaltem Wasser übergossen, so löst dieses nichts davon auf; in heifsem Wasser quellen sie auf, eine dichte Schicht nach der andern platzt, die Ränder derselben legen sich auseinander, und die ganze Masse saugt Wasser ein, wie ein Schwamm; es wird der sogenannte Kleister gebildet. Legt man ihn auf Fliefspapier, so entzieht dieses ihm Wasser, er zieht sich aber nicht in das Papier hinein; er ist also keine Auflösung von Stärke in Wasser. Zerreibt man die Kügelchen, so dafs die dichteren Schichten zerrissen werden, und übergiefst sie mit Wasser, so quellen sie gleichfalls damit auf. Kocht man die Stärke mit einer hinreichenden Menge Wasser, so löst sie sich nach und nach ganz darin auf; am längsten bleiben die dichtesten Schichten ungelöst. 50 Theile kochendes Wasser lösen 1 Theil Stärke auf; beim Erkalten sondert sich etwa die Hälfte davon als eine kleisterartige Masse aus,

Verhalten der Stärke zum Wasser,

der Kleister.



die in Alkohol unlöslich ist. Kocht man eine vollständig entwickelte Kartoffel eine Zeit lang mit Wasser, so bilden die in jeder Zelle enthaltenen Kügelchen Kleister, und die Zellen trennen sich von einander, die Zellwände werden aber erst nach längerem Kochen zersprengt. Die Stärke ist farb-, geruch- und geschmacklos, in Aether und Alkohol unlöslich.

Verhalten der Stärke zu den Basen,

422. Reibt man Stärke mit einer concentrirten Kaliauflösung zusammen, so erhält man eine gallertartige Verbindung, die in Wasser löslich ist; durch Säuren wird die Stärke daraus wieder abgeschieden, und durch einen Zusatz von einem Kalk- oder Barytsalz erhält man unlösliche Verbindungen der Stärke mit diesen Basen.

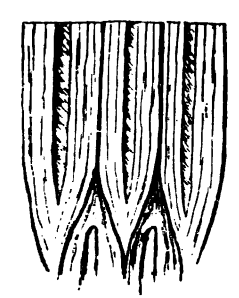
zur Salpetersäure, Xyloïdin.

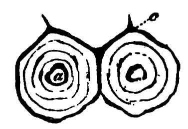
423. Uebergiefst man fein geriebene Stärke mit Salpetersäure von 1,5, so löst sie sich, ohne dafs Gasentwickelung Statt findet, zu einer Gallerte darin auf, und versetzt man die Flüssigkeit sogleich mit Wasser, so scheidet sich eine weifse, grobkörnige Masse, Xyloïdin, aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich, geruch- und geschmacklos ist, durch Jod gelb gefärbt wird, erwärmt schmilzt, und sich schon bei 180° zersetzt: sie ist wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Verbindungen, in denen Salpetersäure enthalten ist, von Alkalien wird sie nicht angegriffen, von Salzsäure aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder daraus gefällt. Läfst man die gallertartige Lösung eine Zeitlang stehen, so verschwindet das Xyloïdin und an seiner Stelle findet man eine zerfliefsende Säure.

Holzfaser.

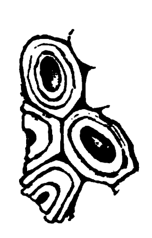
424. Holzfaser. Die Wände der Pflanzenzellen bestehen aus Holzfaser. Bei der Bildung der Zelle ist diese Wand sehr dünn; sie verdickt sich, indem aus dem flüssigen Inhalt der Zelle an die innere Seite der Wand sich neue Substanz ablagert. So wie bei den Stärkekügelchen, so kann man bei dieser Ablagerung dichtere und lockere Schichten unterscheiden, und zuweilen gelingt es auch, sie abzulösen. Bei den Langzellen des Eichenholzes sieht man die allmähligen Ablagerun-

Gestalt und Bildung derselben.





gen sowohl auf dem Quer- als Längenschnitt; *a* ist der innere Raum der Zelle, welcher nicht vollständig ausgefüllt ist, und *c* sind die Räume zwischen den einzelnen Zellen (Intercellular-Räume). Bei den Bastzellen von *Cactus grandiflorus*, zuweilen auch bei denen von der Leinpflanze, kann man sehr gut verschiedene Ablagerungen von einander trennen. Bei einigen Zellen, z. B. den Langzellen des Holzes, findet die Ablagerung auf der ganzen Fläche Statt, und nur kleine Löcher bleiben unbedeckt, durch welche dem Innern der Zellen die in Wasser aufgelösten Substanzen, welche sich in Holzfaser umändern, zugeführt werden, indem die Auflösung durch die erste dünne Schicht wie durch ein Filtrum durchgeht. Bei einigen findet die Ablagerung an die erste Schicht spiralförmig (Spiralgefäfse bilden sich) Statt, und oft geschieht diese so, dafs die Ränder der Spirale sich an vielen Punkten berühren (Treppengänge werden gebildet). Zuweilen sondert sich aus der Flüssigkeit der Zelle nur reiner Faserstoff aus, gewöhnlich jedoch mit dem Faserstoff etwas Harz, und dieses ist dann den Schichten des Faserstoffs beigemengt, bei der Analyse wird man daher mehr Wasserstoff erhalten, als der Sauerstoff bedarf, um Wasser zu bilden und concentrirte Schwefelsäure, welche die reine Holzfaser, z. B. Papier, farblos auflöst, bewirkt eine intensiv braune Färbung. Auf dieselbe Weise können Salze und Kieselsäure, auch wohl Stärke, der Holzfaser beigemengt vorkommen, aufserdem ist in den Zellen stets eine granulöse Substanz enthalten, die durch Jod braun gefärbt wird. Die Holzfaser ist in Wasser, in Alkohol, in Aether, in verdünn-



Eigenschaften.

ten Säuren und Alkalien unlöslich. Wenn man daher Baumwolle, oder die Bastgefäfse des Flachses, am besten feines Papier, mit diesen Substanzen behandelt, so bleibt die Holzfaser rein zurück; sie ist farb-, geruch- und geschmacklos, und ihr spec. Gewicht liegt zwischen 1,45 und 1,53. Man kann sie bis 120° erhitzen, ohne dafs sie zersetzt wird; stärker erhitzt, wird sie zerlegt.

Gummi.

425. Gummi. Das Gummi bildet sich höchst wahrscheinlich innerhalb der Pflanzenzellen und schwitzt durch die Wände derselben durch; es sammelt sich alsdann in den Zwischenräumen der Zellen (Intercellular-Räume, Intercellular-Gänge) an, und zuweilen in solcher Menge, dafs, wenn die Rinde der Pflanze, z. B. von Acacien- oder Kirschbäumen, aufspringt, es ausfliefst. Das Gummi ist in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Bei einer gewissen Concentration ist diese Auflösung schleimig und dickflüssig; verdampft das Wasser, so bleibt es als eine farb- und geruchlose, durchsichtige, klare Masse zurück. Es ist nicht krystallisirbar, in Alkohol und Aether unlöslich, und hat ein spec. Gewicht von 1,31 — 1,48. Versetzt man eine Gummiauflösung mit einer Auflösung von Kali im Ueberschufs, und dann mit Alkohol, so scheidet sich Gummikali aus; versetzt man eine Gummiauflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt Gummibleioxyd nieder, welches, getrocknet, weifs ist und aus $\dot{P}b + 12C\,20H\,10O$ besteht, das Gummi, bei 130° getrocknet, ist eben so zusammengesetzt. Mit Salpetersäure erhitzt, giebt Gummi Schleimsäure und Oxalsäure.

Vorkommen.

Eigenschaften desselben.

Dextrin.

Darstellung durch Erhitzen

426. Dextrin. Stärke ändert sich durch Erhitzen bis 150°, durch Säuren und durch Malz in Dextrin um. Um die nöthige Temperatur beim Erhitzen nicht zu überschreiten, schüttet man sie in Trommeln, die sich um ihre Axe drehen, und deren nach unten gekehrter Theil durch ein heifses Oelbad erwärmt wird. Unter den Säuren wendet man Salpetersäure und Schwefelsäure an, die als Contactsubstanzen wirken. Man versetzt nasse Stärke, welche

durch Salpetersäure oder Schwefelsäure,

auf 4 Theile Stärke $1\frac{1}{2}$ Theile Wasser enthalten mufs, mit 2 p. C. sehr verdünnter Salpetersäure, trocknet die Masse zuerst an der Luft, und erhält sie darauf so lange bei 100° im Wasserbade, bis sie sich leicht und vollständig in Wasser auflöst, oder man läfst verdünnte Schwefelsäure bei 90° auf Stärke einwirken, und nimmt die Schwefelsäure mit kohlensaurer Baryterde fort; auf 100 Theile Stärke kann man 12 Th. Schwefelsäure und 139 Th. Wasser nehmen. Vermittelst Malz erhält man Dextrin, wenn man einen wässerigen Auszug von gekeimter Gerste (Malz) so lange bei 70° mit Stärke stehen läfst, bis diese sich aufgelöst hat, und dann die Temperatur rasch bis 100° steigert, wodurch die weitere Wirkung des Malzextracts vernichtet wird; den etwa gebildeten Zucker kann man durch die Gährung zersetzen. Auch erhält man Dextrin, wenn man Pflanzentheile, welche aus Holzfaser bestehen, z. B. die Bastfasern (Leinwand, Papier), oder Holz kalt in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Die Schwefelsäure nimmt man, nachdem man die Auflösung mit Wasser versetzt hat, mit kohlensaurer Baryterde weg, die filtrirten Auflösungen des Dextrins dampft man im Wasserbade ab. Man kann es eben so wenig, wie das Gummi, krystallisirt erhalten; es trocknet zu einer durchsichtigen Masse ein, welche glasig im Bruche, und in reinem Zustande farb- und geruchlos ist. In Wasser ist es leicht löslich; die Auflösung ist weniger schleimig, als die des Gummi's; in wasserfreiem Alkohol und Alkohol von 80 p. C. ist es unlöslich, in wässerigem Alkohol löslich; aus einer concentrirten kochenden alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als eine syrupsdicke Flüssigkeit aus. Es besteht aus 12C 20H 10O.

durch Malz

Eigenschaften.

Mit Salpetersäure erhitzt, giebt das Dextrin Oxalsäure und keine Schleimsäure, wie das Gummi, und durch basisch-essigsaures Bleioxyd wird es nicht gefällt; auch durch ein Kupferoxydsalz und Kali, wie gleich angeführt werden wird, kann man es leicht vom Gummi

Wodurch es vom Gummi verschieden.

unterscheiden. Das Dextrin ist also durchaus vom Gummi verschieden.

Inulin.
Darstellung.

427. Inulin. Kocht man die zerriebenen Wurzeln von Inula Helenium (Alant) und Leontodon Taraxacum (Löwenzahn) mit Wasser aus und klärt die Flüssigkeit mit Eiweifs, so sondert sich beim Erkalten derselben ein weifses Pulver, Inulin, aus, welches leicht in heifsem, aber nur wenig in kaltem Wasser löslich ist, und ein spec. Gewicht von 1,356 hat.

Eigenschaften.

Es besteht aus 12C20H10O. Eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird es löslicher, und man mufs die Auflösung abdampfen, bis sich eine Haut bildet, damit beim Erkalten eine Ausscheidung Statt findet; es bildet sich nämlich eine Verbindung von Inulin mit Wasser, 2(12C20H10O)+$\dot{H}$, welche man auch direct aus den Knollen der Georginen, Erdäpfel u. a. Pflanzen erhält; längere Zeit mit Wasser gekocht, scheidet sich nichts mehr beim Erkalten der Lösung aus, und zuletzt ändert sich das Inulin in einen unkrystallisirbaren Zucker (Fruchtzucker) um; vielleicht ist das Inulin aus den süfsschmeckenden Knollen der Georginen und Erdäpfel eine Verbindung von Inulin mit Zucker. Es löst sich leicht in Säuren auf; damit gekocht, ändert es sich noch leichter als Stärke in Zucker um. Mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure und keine Schleimsäure. Silber-, Blei- und Kupferoxydsalze werden leicht durch eine heifse Inulinlösung reducirt.

Moosstärke, aus Flechten.

428. Moosstärke. Wenn mehrere Flechten, besonders das isländische Moos, mit Wasser gekocht werden, und man die filtrirte Auflösung erkalten läfst, so gelatinirt sie. Legt man die Gallerte auf Löschpapier, so giebt sie allmählig ihr Wasser daran ab, und es bleibt eine harte, auf dem Bruche glasige Masse, Moosstärke, zurück, welche in kaltem Wasser sehr wenig, und in Alkohol gar nicht löslich ist; wird sie aus ihrer Auflösung durch Alkohol gefällt, so erhält man sie nur etwas gelblich gefärbt. Mit Wasser gekocht, löst sie sich wieder auf. Setzt man das Kochen längere Zeit fort, so gelatinirt sie beim Erkalten nicht mehr und ist leicht in Was-

ser löslich, indem sie sich in einen gummiähnlichen Körper umändert. In Säuren löst sie sich leicht auf; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ändert sie sich in Zucker um; mit verdünnter Salpetersäure giebt sie Oxalsäure. Sie besteht aus 12C20H10O.

Erwärmt man die mit Salpetersäure und Wasser versetzte Stärke (s. oben §. 426.) nicht so lange, bis sie sich vollständig in Dextrin umgeändert hat, so löst sie sich zwar völlig in kochendem Wasser auf, nimmt man aber nur wenig Wasser, z. B. nur 5 Theile, so gelatinirt die Lösung beim Erkalten und verhält sich der Moosstärke ähnlich.

aus Stärke dargestellt.

429. Rohrzucker. Der Rohrzucker kommt fertig gebildet in der Wurzel und im Stamm verschiedener Pflanzen vor, wird im Grofsen aus den Wurzeln der Runkelrüben und dem Stamm des Zuckerrohrs und Zuckerahorns gewonnen, und kommt fast ganz rein im Handel als weifser Kandis in grofsen, farblosen Krystallen, oder als Raffinade, welche aus einer Anhäufung kleiner Krystalle besteht, vor. Er ist geruchlos und schmeckt, wie bekannt, intensiv süfs; sein spec. Gewicht beträgt 1,60. Er ist in $\frac{1}{3}$ kaltem und in noch weniger warmem Wasser löslich. Aus der concentrirten heifsen Auflösung erhält man ihn beim langsamen Erkalten derselben in grofsen, farblosen, durchsichtigen Krystallen. In 80 Theilen kochendem Alkohol ist er löslich; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich krystallisirt daraus aus, denn in kaltem Alkohol ist er unlöslich. Je mehr der Alkohol Wasser enthält, um so leichter löst sich der Zucker darin auf; 4 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gew. lösen 1 Theil Zucker auf.

Rohrzucker. Vorkommen, Eigenschaften.

Vom Rohrzucker kann man nicht sagen, dass er schmilzt, denn der Zucker, so wie er schmilzt, welches bei 160° Statt findet, ändert sich in eine andere Zuckerart um.

Lässt man eine wässerige syrupsdicke Auflösung von 4 Theilen Rohrzucker und 1 Theil Chlornatrium an sehr trockner Luft stehen, so krystallisirt zuerst Rohrzucker und dann eine Verbindung desselben mit Chlornatrium in

Verbindungen desselben mit Chlornatrium,

kleinen Krystallen, $Na\,Cl + 24C\,42H\,21O$, die an der Luft zerfliefsen.

mit Basen.

Unter den Zuckerarten verbindet sich vorzugsweise dieser Zucker mit Basen, und einige dieser Verbindungen sind krystallinisch. Die mit Baryt erhält man, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Baryterde zu einer heifsen Zuckerlösung hinzusetzt; je nach der Concentration erhält man eine krystallinische Masse oder warzenförmig gruppirte Krystalle, $\dot{Ba} + 12C\,22H\,11O$. Bis 200° erhitzt geben sie kein Wasser ab, durch Kohlensäure wird die Verbindung zersetzt. Mit Kalkerde erhält man zwei Verbindungen; versetzt man eine Rohrzuckerlösung mit Kalkmilch im Ueberschufs, so erhält man eine in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung, die sich aus der Auflösung, im Verhältnifs wie sie erhitzt wird, ausscheidet, nicht krystallisirbar ist, und, bei 100° getrocknet, aus $3\dot{Ca} + 24C\,44H\,22O$ besteht. Setzt man so lange zu Kalkmilch eine concentrirte Zuckerlösung hinzu, bis aller Kalk gelöst ist, und versetzt die Auflösung mit Alkohol von 85°, so besteht die erhaltene Verbindung aus $\dot{Ca} + 12C\,22H\,11O$. Digerirt man mit überschüssigem Zucker Bleioxyd, so erhält man eine weifse unlösliche Verbindung und in der Flüssigkeit ist etwas Bleioxyd gelöst. Dieselbe unlösliche Verbindung erhält man krystallinisch, wenn man eine Auflösung von Zucker und essigsaurem Bleioxyd mit Ammoniak versetzt und an einen warmen Ort hinstellt; im luftleeren Raum getrocknet, besteht sie aus $2\dot{Pb} + 12C\,20H\,10O$, bis 160° erhitzt, giebt sie noch 1 Atom Wasser ab.

Metaceton.

430. Destillirt man ein inniges Gemenge von 8 Th. Kalkerde und 1 Th. Zucker, Gummi oder Stärke in einer geräumigen Retorte, die man nur zur Hälfte damit füllt, so entsteht plötzlich, wenn man die Temperatur bis zu einem bestimmten Punkt gesteigert hat, eine Einwirkung, wobei ein starkes Aufblähen Statt findet; gasförmige Producte entwickeln sich, in der Vorlage sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit an, und kohlensaurer Kalk

und Kalkhydrat bilden sich. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Wasser, so löst sich Essigalkohol (Aceton) darin auf, und durch Destillation des ungelösten Theils der Flüssigkeit erhält man zuerst noch etwas Essigalkohol, und dann einen ölartigen Körper, Metaceton, welchen man durch Schütteln mit Wasser, durch Destilliren und vermittelst Chlorcalcium rein erhält; er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, kocht bei 84°, und besteht aus 6C10H1O.

Zerfliefslicher Zucker, Darstellung,

431. Zerfliefslicher Zucker. Erhitzt man Rohrzucker bis 160°, so schmilzt er und ändert sich dabei, ohne dafs man eine höhere Temperatur anzuwenden braucht, in eine andere Zuckerart um, welche beim Erkalten zu einer glasartigen Masse erstarrt, in jedem Verhältnifs im Wasser löslich ist, nicht krystallisirt erhalten werden kann, an der Luft zerfliefst und die Ebene des polarisirten Lichtes nicht dreht. Er ist in kochendem Alkohol löslich, aus einer gesättigten Lösung scheidet er sich beim Erkalten als syrupsdicke Masse aus; er wird weder durch basisch essigsaures Bleioxyd, noch durch Barytwasser gefällt. Bei dieser Umänderung entweicht kein Wasser, so dafs blos durch die Hitze eine andere Art von Verbindung der Elemente des Rohrzuckers bewirkt wird. Wenn man blofsen Rohrzucker schmilzt, so färbt sich die Masse ein wenig, versetzt man aber den Zucker mit etwas Wasser und steigert die Temperatur in einem Chlorzinkbade rasch bis etwas über 160°, ehe alles zugesetzte Wasser vollständig fortgegangen ist, so erhält man den zerfliefslichen Zucker fast ganz farblos. Sehr wahrscheinlich ist es dieselbe Zuckerart, welche entsteht, wenn man eine concentrirte Zuckerlösung lange Zeit bei 100° erhält.

Eigenschaften.

Caramel, Darstellung.

432. Caramel. Erhitzt man den geschmolzenen Zucker bis 210° und ein wenig darüber, so bläht er sich auf, Wasser entweicht, gemengt mit Spuren von Essigsäure und einer ölartigen Substanz, die wie gebrannter Zucker riecht. Wenn das Aufblähen aufgehört hat, so ist in der Retorte eine schwarze, glänzende Masse zu-

rückgeblieben, die vollständig in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich ist. Versetzt man die concentrirte Lösung derselben mit Alkohol, so löst sich in diesem der etwa beigemengte zerfliefsliche Zucker nebst einer bitterschmeckenden Substanz auf und der Caramel fällt zu Boden.

Eigenschaften. Er ist geschmacklos wie Gummi, bei 180° getrocknet, besteht er aus 12C 18H 9O; mit Barytwasser giebt er einen selbst in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag. Der Caramel wird im gewöhnlichen Leben zum Braunfärben von Flüssigkeiten häufig angewendet.

Fruchtzucker. Darstellung. 433. Fruchtzucker. Kocht man eine Auflösung von Rohrzucker eine Zeitlang mit starken Säuren, z. B. mit Weinsteinsäure oder Oxalsäure, und zwar nur mit 0,001 vom Gewicht des Rohrzuckers, so ändert sich dieser, ohne dass die Säure dabei eine Verbindung eingeht, in Fruchtzucker um, eine Zuckerart, welche die Ebene

Eigenschaften. des polarisirten Lichts links dreht, und abgedampft, nicht krystallisirt; im Wasserbade lange Zeit erhitzt, besteht sie aus 12C 24H 12O; in absolutem Alkohol ist sie unlöslich, in Wasser in jedem Verhältnifs löslich. Auch bei der gewöhnlichen Temperatur ändern die Säuren den Rohrzucker in diese Zuckerart um, Schwefelsäure z. B., und diese besonders sehr rasch, wenn man die Temperatur bis etwa 80° steigert. Essigsäure bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur diese Umänderung nicht, wenigstens nicht in kurzer Zeit, dagegen bei erhöhter, Kohlensäure weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter. Lässt man eine Zuckerlösung eine Zeitlang stehen, so wird sie sauer und nach mehreren Monaten enthält sie fast nur diese Zuckerart. Auch im rohen Rohrzucker

Er kommt im Rohzucker, ist diese Zuckerart mehr oder weniger enthalten, indem sie sich aus Rohrzucker gebildet hat. Dieses Verhalten ist für die Darstellung des Rohrzuckers von grosser Wichtigkeit. Um den Fruchtzucker ganz rein und farblos zu erhalten, entfernt man die angewandte Säure, z. B. die Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd. Dieselbe Veränderung erleidet Rohrzucker, wenn man eine

Auflösung desselben mit Hefe oder mit der von der Hefe abfiltrirten Flüssigkeit versetzt. Der Fruchtzucker ist gewöhnlich in den süfs schmeckenden Früchten vorhanden; ob er in einigen, z. B. in den Weinbeeren, welche in nördlichen Gegenden cultivirt werden, die einzige Ursache ihres süfsen Geschmacks sei, ist noch näher zu untersuchen. Er kommt in den Früchten stets mit starken Säuren vor, bei deren Gegenwart Rohrzucker nicht bestehen kann; auch findet er sich in dem flüssigen Theil des Honigs.

in süfsen Früchten vor.

434. Stärkezucker (Traubenzucker). Kocht man 100 Th. Stärke mit 400 Th. Wasser und 1 Th. Schwefelsäure 36—40 oder mit 10 Th. Schwefelsäure 7—8 Stunden, indem man das verdampfende Wasser durch neues ersetzt, so ändert sich die Stärke vollständig in Stärkezucker um. Die Säure nimmt man mit kohlensaurer Kalkerde weg und dampft die filtrirte Flüssigkeit bis zu einem spec. Gew. von 1,32 ein, nach mehreren Tagen krystallisirt der Zucker in kleinen nicht bestimmbaren Krystallen heraus. Die Schwefelsäure ist bei dieser Umänderung stets in der Flüssigkeit unverbunden enthalten, die Stärke bildet zuerst Kleister, dann Dextrin und darauf Stärkezucker. Die Operation gelingt am besten, wenn man die Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei anrührt und diesen in einem dünnen Strahl in das mit der Säure versetzte Wasser, welches fortdauernd im Kochen erhalten wird, hineinfliefsen läfst. Rein erhält man diesen Zucker, wenn man Krystalle desselben in kochendem Alkohol auflöst, ein Theil des beigemengten Dextrins bleibt ungelöst zurück und aus der filtrirten heifsen Auflösung scheidet sich der gröfste Theil des aufgelösten Zuckers mit einem andern Theil Dextrin als syrupsdicke Flüssigkeit aus. Läfst man den Alkohol sehr langsam verdampfen, so erhält man eine Kruste farbloser Krystalle, welche nach einer Richtung leicht spaltbar sind, deren krumme Flächen eine genaue Bestimmung jedoch nicht zulassen. Läfst man die alko-

Stärkezucker (Traubenzucker).

Darstellung aus Stärke.

holische Auflösung an der Luft rascher verdampfen, so erhält man kleinere Krystalle derselben Art. Diese sind in jedem Verhältnifs in kochendem, sehr leicht in kaltem Wasser und in 60 Th. siedenden wasserfreien Alkohols löslich; der Stärkezucker krystallisirt aus einer wässerigen Auflösung, wenn diese 75 p. C. davon enthält, bei welchem Gehalt ihr spec. Gew. 1,32 beträgt, heraus. Die Krystalle bestehen aus 12C28H14O, sie schmelzen bei ungefähr 100°; geschieht das Schmelzen in einem verschlossenen Gefäfs, so krystallisirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder, an der Luft geschmolzen, verlieren sie 9 p. C., also 2 Atome Wasser, und hinterlassen eine klebrige Flüssigkeit, welche der Luft ausgesetzt, nach und nach wieder Wasser anzieht, und sich damit wieder zu der krystallisirten Verbindung verbindet, stärker erhitzt, geben sie mehr Wasser ab und erleiden zuletzt eine ähnliche Veränderung wie der Rohrzucker, so dafs Caramel gebildet wird. Der käufliche Zucker, welcher Dextrin enthält, schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur.

Kommt im Honig und in Früchten vor,

Die körnige Masse, welche sich aus dem Honig absetzt und die weissen süfsen Körner der getrockneten Weinbeeren (Rosinen), der weifse dicke Ueberzug der Feigen und mancher Pflaumen besteht aus dieser Zuckerart. Aus den Trauben erhält man sie, wenn man den ausgeprefsten Saft derselben mit Kreide sättigt, die filtrirte Flüssigkeit mit Eiweifs aufkocht, abschäumt, bis 1,4 spec. Gew. eindampft und hinstellt; nach einigen Wochen krystallisirt der Zucker heraus, der ungefähr $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Saftes beträgt.

bildet sich aus Fruchtzucker.

Dampft man die vermittelst Säuren bereitete Auflösung von Fruchtzucker bis zur Syrupsconsistenz ein und läfst sie längere Zeit hindurch stehen, so sondert sich aus derselben Stärkezucker aus; selbst aber nach einem Jahre ist die ganze Menge des Fruchtzuckers noch nicht in Stärkezucker umgeändert. Untersucht man das Drehungsvermögen der Flüssigkeit vor und nach dem Aussondern des Stärkezuckers, so hat sich dieses so ver-

ändert, als wenn ein Theil des Fruchtzuckers sich in Stärkezucker umgeändert hätte. Hieraus scheint zu folgen, dafs durch die Kraft, vermöge welcher sich Krystalle von Traubenzucker bilden, der Fruchtzucker in diesen umgeändert werde. Durch längeres Kochen einer Fruchtzuckerlösung mit Säuren kann man den Fruchtzucker nicht in Traubenzucker umändern. Ob Fruchtzucker oder Stärkezucker in sauren gährungsfähigen Früchten und Pflanzensäften enthalten sei, oder ob der Fruchtzucker beim Eintrocknen der Früchte oder Eindampfen der Säfte sich erst in Traubenzucker umändere, mufs durch weitere Versuche entschieden werden.

Umänderung der Holzfaser

435. Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure Stärke, Gummi, reine Holzfaser (Leinwand, Papier), Inulin oder Stärkezucker in kleinen Mengen nach und nach hinzu, so lösen sich diese Substanzen darin auf, ohne die Säure zu färben. Verdünnt man die schleimige Masse, welche man erhält, wenn man zu 3 Th. Schwefelsäure 2 Th. Leinwand hinzugesetzt hat, mit Wasser, und nimmt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt weg, so ist in der Flüssigkeit Dextrin, in welches sich die Holzfaser umgeändert hat, enthalten, und eine geringe Menge einer Verbindung von Schwefelsäure, welche nicht durch Baryterde gefällt wird. Kocht man die mit Wasser versetzte schleimige Masse einige Stunden, und nimmt darauf die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt weg, so enthält die filtrirte Flüssigkeit kein Dextrin, sondern nur Stärkezucker; sie krystallisirt nun, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, nach einiger Zeit vollständig; das Gewicht des erhaltenen Zuckers beträgt mehr, als das der angewandten Leinwand.

in Dextrin

und darauf in Stärkezucker,

Kocht man Milchzucker, Inulin und Gummi mit 4 Th. Wasser und 2 p. C. ihres Gewichts Schwefelsäure einige Stunden lang, so findet gleichfalls eine Bildung von Stärkezucker statt; Inulin ändert sich sehr schnell darin um; eine vollständige Umänderung der andern ist jedoch schwer zu bewirken.

von Milchzucker, Inulin und Gummi in Stärkezucker.

Zucker-schwefel-säure.

436. **Zuckerschwefelsäure.** Setzt man zu schmelzendem Traubenzucker $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure in kleinen Mengen, versetzt die erhaltene Flüssigkeit mit vielem Wasser, nimmt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt weg, so ist in der Auflösung zuckerschwefelsaurer Baryt enthalten; versetzt man diese mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt zuckerschwefelsaures Bleioxyd nieder, welches, wenn es bei 170° entwässert wird, aus $4\dot{P}b + \dddot{S} + 24C\,40H\,20O$ besteht. Suspendirt man das Salz in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hinein, so erhält man eine Auflösung dieser Säure, welche mit den Basen in Wasser lösliche Salze bildet; sie zersetzt sich sehr leicht schon bei einer gewissen Temperatur unter der Glocke der Luftpumpe. Vielleicht ist diese Säure identisch mit der Säure, welche man zugleich mit Traubenzucker bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Leinwand erhält und die Holzschwefelsäure genannt worden ist.

Stärkezucker und Chlornatrium.

437. Löst man 6 Theile Stärkezucker und 1 Theil Kochsalz in Wasser auf und läfst die concentrirte Auflösung an der Luft verdampfen, so erhält man grofse und gut bestimmbare Krystalle, die sich von denen des Kochsalzes durch ihre Gestalt und gröfsere Härte leicht unterscheiden lassen; durch Umkrystallisiren erhält man sie rein, sie bestehen aus $Na\,Gl + 2.\ (12C\,24H\,12O) + 2\dot{H}$, bis 100°, auch unter der Glocke der Luftpumpe, geben sie 2 Atome Wasser ab, wobei sie zu einem weifsen Pulver zerfallen. Dieselbe Verbindung erhält man beim Abdampfen des Harns der Kranken, welche an der sogenannten süfsen Harnruhr leiden. Der Zucker bildet sich unstreitig, was man auch durch Kali und schwefelsaures Kupferoxyd nachgewiesen hat, im Magen und Darmkanal aus der Stärke der Nahrungsmittel.

Diastase.

438. In den Saamen der Getreidearten und unstreitig in allen denjenigen Saamen, welche Stärke enthalten, die bei der Entwickelung des Embryo verwandt wird, findet sich in geringer Menge eine Substanz, welche die Stärke zu-

erst in eine Gummi- und dann in eine Zuckerart umzuändern im Stande ist. Man erhält sie am leichtesten, wenn man gekeimte Gerste gröblich zerreibt (schrotet, am besten in einer Kaffemühle), mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser anrührt und nach einiger Zeit auspreſst. Diese Auflösung fällt man mit Alkohol, bis sie ihre Klebrigkeit verliert; bei einem gröſsern Zusatz von Alkohol wird die wirksame Substanz, die man mit dem Namen Diastase belegt hat, ausgeschieden. Mittel, diese Substanz rein darzustellen, besitzt man nicht weiter. Sie ist weder sauer, noch alkalisch und enthält keinen Stickstoff. Setzt man sie zu Stärke hinzu, welche man in Kleister umgeändert hat, so wird dieser nach der Menge derselben, des zugesetzten Wassers und der Temperatur mehr oder weniger schnell und vollständig in einen gährungsfähigen Zucker umgeändert. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt sie, am vollständigsten jedoch bei einer Temperatur von 70°. Zwei Stunden sind vollständig hinreichend, um die im Saamen enthaltene Stärke und eine noch dreifach gröſsere Menge durch die in ersterem befindliche Diastase in Zucker umzuändern. Wendet man reine Stärke und eine Lösung von Diastase an und zieht die eingedampfte Flüssigkeit mit Alkohol von 94 p. C. aus, so soll es gelingen, aus dieser Auflösung Krystalle von Stärkezucker zu erlangen. Gewöhnlich bleibt jedoch, wenn man die Zuckerlösung in Gährung versetzt hat, eine groſse Menge Dextrin zurück, welche, mit Diastase versetzt, sich zum Theil in Zucker umändert, woraus folgen würde, daſs das Amylon gewöhnlich in Dextrin und Traubenzucker umgeändert wird, und daſs eine gewisse Quantität Zucker die weitere Umänderung des Dextrins in Traubenzucker verhindere, weſshalb sich erklären läſst, warum man bei der Darstellung des Branntweins aus stärkehaltigen Substanzen weniger Dextrin in der Flüssigkeit findet, aus welcher der Alkohol abdestillirt ist, als in der Maische. Bei 0° bildet sich nur wenig, bei — 5° kein Zucker, sondern nur Dextrin. Die dem Zucker

Darstellung.

Eigenschaften.

beigemengte grofse Menge Dextrin mag wohl die Ursache sein, wefswegen man beim Ausziehen des Gemenges mit Alkohol so schwer krystallisirbaren Zucker erhält. — Die Umänderung des Amylons in Zucker vermittelst Diastase ist von grofser Wichtigkeit, weil auf der Bildung desselben die Theorie für Darstellung des Biers, Branntweins und anderer spirituösen Getränke und Substanzen, welche Amylon enthalten, beruht.

Glucinsäure. Darstellung.

439. Glucinsäure. Setzt man zu einer wässerigen Stärkezuckerlösung gelöschten Kalk hinzu, so löst sich ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Kalks auf; im Anfang reagirt die Flüssigkeit alkalisch, nachher neutral, und der Kalk wird durch Kohlensäure nicht mehr daraus ausgeschieden, indem sich der Zucker in eine Säure umgeändert hat, welche mit allen Basen lösliche Salze bildet, nur mit Bleioxyd eine unlösliche basische Verbindung, $2\dot{Pb} + 8C\,10H\,5O$, aus der man durch Schwefelwasserstoff die Säure rein erhält.

Eigenschaften.

Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unter der Glocke der Luftpumpe abgedampft, giebt sie einen Rückstand, der wie Gerbsäure aussieht, über 100° erhitzt, zerlegt sie sich, an der Luft zieht sie kein Wasser an. Das Kalkerdesalz besteht aus $\dot{Ca} + 2.(8C\,10H\,5O) + \dot{H}$; durch Kohlensäure wird es in saure glucinsaure und kohlensaure Kalkerde zerlegt. Dasselbe saure Salz bildet sich, wenn man die Säure durch kohlensaure Kalkerde sättigt. Auch durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Rohrzucker und Fruchtzucker bildet sich diese Säure.

Apoglucinsäure, Darstellung.

440. Apoglucinsäure. Die wässerige Lösung der Glucinsäure färbt sich beim Sieden an der Luft braun, indem sich Apoglucinsäure bildet. Um diese von der Glucinsäure zu trennen, versetzt man beide mit kohlensaurer Kalkerde, es bilden sich dann saure Salze, die man durch Alkohol trennt, worin der saure apoglucinsaure Kalk unlöslich, der glucinsaure aber löslich ist. Durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzung des apoglucinsauren Bleioxyds vermittelst Schwefelwasser-

stoff erhält man die Apoglucinsäure rein. Sie zieht keine Feuchtigkeit aus der Luft an, ist schön braun, löst sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol auf; das Bleisalz, bei 138° getrocknet, besteht aus $\dot{P}b + 18C\,18H\,8O$, die Säure selbst, bei 120° getrocknet, aus $18C\,22H\,10O$.

Eigenschaften.

Die Glucinsäure bildet sich, indem 2 Atome Zucker sich in 3 Atome Säure und 13 Atome Wasser umändern, die Apoglucinsäure auf eine verwickeltere Weise, indem der Sauerstoff der Luft zersetzend einwirkt. Beide Säuren gehören zu den zusammengesetzten und sind unstreitig mehrbasig.

Milchzucker. Vorkommen und Darstellung.

441. Milchzucker. Bisher hat man den Milchzucker nur in der Milch, und zwar in der Milch von allen Säugethieren, gefunden. Man erhält ihn, wenn man die Molken zur Syrupsdicke eindampft und hinstellt, in Krystallkrusten (in solchen Krusten kommt er im Handel vor). Durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren erhält man ihn rein; er bildet alsdann harte, farblose Krystalle, welche geruchlos sind, schwach süfs schmecken, und ein spec. Gew. von 1,543 haben. Er ist in 3 Theilen kochendem und 6 Theilen kaltem Wasser löslich; in Alkohol ist er unlöslich. Erhitzt, schmilzt er; zuerst giebt er Wasser ab, steigert man die Temperatur, so wird er bräunlich und ändert sich in einen Körper um, welcher nicht mehr süfs schmeckt, leicht löslich in Wasser ist, und durch Weingeist aus seiner wässerigen Auflösung gefällt wird. Mit Salpetersäure erwärmt, giebt er Schleimsäure und Oxalsäure. Die Krystalle des Milchzuckers bestehen aus $12C\,24H\,12O$.

Eigenschaften.

Milchsäure.

442. Milchsäure. Sie bildet sich aus den Zuckerarten, indem die Bestandtheile derselben sich auf eine andere Weise verbinden, welches besonders durch den Käsestoff und ähnliche in den Pflanzensäften vorkommende Substanzen bewirkt wird. Sie findet sich daher in sehr vielen thierischen Flüssigkeiten, meistens an Basen ge-

Vorkommen.

bunden, zuweilen frei, und bildet sich in allen Flüssigkeiten, die man aus Pflanzen erhält, welche entweder schon fertig gebildeten Zucker oder Substanzen, die sich in Zucker umändern, wie Stärke, und aufserdem käsestoffähnliche Körper enthalten. Sie bildet sich daher, wenn man Reis oder Waizenmehl oder gekochte Bohnen mit Wasser gähren läfst, ferner ist sie in den sogenannten Gährungsmitteln (künstliche Hefen), im gegohrnen Runkelrübensaft, im Saft des Sauerkohls, in der sauren Lohbrühe und andern Flüssigkeiten dieser Art enthalten.

Darstellung aus Milchzucker.

Die Milchsäure erhält man am bequemsten, wenn man in 10 Theilen Milch 1 Theil Milchzucker auflöst, und diese Flüssigkeit so lange bei einer Temperatur von ungefähr 20° hinstellt, bis sie sauer geworden ist; man sättigt sie dann mit zweifach kohlensaurem Natron ab, läfst sie darauf stehen, bis sie wieder stark sauer wird, was ungefähr nach einem Tage Statt findet, sättigt sie wieder mit kohlensaurem Natron ab, und wiederholt diese Operation so lange, bis sich keine Milchsäure mehr bildet; um den Käsestoff vollständig zu coaguliren, kann man etwas Essigsäure zusetzen und die Flüssigkeit kochen, man vermengt sie darauf mit Kohlenpulver, filtrirt sie, dampft sie ein und versetzt die concentrirte Flüssigkeit mit Alkohol, worin sich das milchsaure Natron auflöst; diese Auflösung versetzt man mit Schwefelsäure, worauf sich schwefelsaures Natron, das in Alkohol unlöslich ist, ausscheidet. Die filtrirte Auflösung sättigt man mit Zinkoxyd, worauf milchsaures Zinkoxyd, welches in 70 Theilen kalten Wassers löslich ist, sich krystallinisch ausscheidet, durch Abdampfen der Auflösung kann man noch etwas von diesem Salz gewinnen. Aus der andern vorher angeführten Flüssigkeit erhält man milchsaures Zinkoxyd, wenn man sie bis zur Syrupsdicke eindampft und mit Alkohol auszieht, welcher die Milchsäure auflöst; die alkoholische Flüssigkeit dampft man ab, löst den Rückstand in Wasser auf und sättigt die Auflösung mit kohlensaurem Zinkoxyd. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren

erhält man das milchsaure Zinkoxyd rein. Die Auflösung des reinen Salzes versetzt man mit einer Auflösung von Baryterde im Ueberschufs. Das ausgeschiedene Zinkoxydhydrat trennt man durch Filtration und die milchsaure Baryterde zersetzt man vorsichtig mit Schwefelsäure; nachdem man die schwefelsaure Baryterde durch Filtration getrennt hat, dampft man die wässerige Auflösung zuerst über freiem Feuer, und dann im Wasserbade ein und stellt sie zuletzt unter die Glocke der Luftpumpe; man erhält die Milchsäure alsdann als eine farblose syrupsdicke Flüssigkeit von 1,215 spec. Gew., die sich in jedem Verhältnifs in Alkohol und Wasser auflöst; sie ist geruchlos und schmeckt intensiv sauer.

Eigenschaften.

Erhitzt, zersetzt sie sich, brennbare Gasarten entwickeln sich, Kohle bleibt zurück und eine feste Masse verdichtet sich in den kälteren Theilen des Apparats. Prefst man diese zwischen Löschpapier, löst sie in kochendem Alkohol auf und läfst die Auflösung erkalten, so sondern sich daraus beim Erkalten schöne und bestimmbare Krystalle aus, welche geruchlos sind und sauer schmecken. Erhitzt, schmelzen sie bei 107°, beim Erkalten krystallisirt die Flüssigkeit, bei 252° destillirt sie über, und zwar ohne Rückstand, wenn man vorsichtig verfährt. Diese Substanz löst sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser auf, aus der wässerigen Auflösung erhält man jedoch keine Krystalle wieder, sondern nur die gewöhnliche Milchsäure; verbindet man sie mit Basen, so erhält man die gewöhnlichen milchsauren Salze.

Sublimirte Milchsäure.

Die vom Wasser so viel als möglich befreite Säure besteht aus 6C12H6O, wenn sie an eine Basis gebunden wird und alles Wasser aus dem Salze entfernt worden ist, aus 6C10H5O, und die sublimirte Säure aus 6C8H4O. Die Umänderung des Milchzuckers, 12C24H12O, in Milchsäure beruht also nur auf einer andern Verbindung derselben Elemente, welche durch den Käsestoff bewirkt wird. Ist der Käsestoff an Milchsäure gebunden, so ist er nicht mehr wirksam, es ist daher nothwendig

Zusammensetzung beider Milchsäuren.

dafs ihm die Säure durch kohlensaures Natron entzogen wird; nicht allein der in der Milch enthaltene Milchzucker wird auf die angeführte Weise vollständig in Milchsäure umgeändert, sondern auch aufserdem eine bedeutend gröfsere Menge; diese Umänderung von Milchzucker findet unstreitig so lange Statt, bis der Käsestoff selbst zersetzt ist.

Salze der Milchsäure.

Die Milchsäure hat mit der Aepfelsäure einige Aehnlichkeit, unterscheidet sich aber leicht davon durch die Löslichkeit ihres Bleioxydsalzes; von der Essigsäure ist sie schon dadurch, dafs sie nicht flüchtig ist, durchaus verschieden. Die reine milchsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{L} + 5\dot{H}$, welche in den Krähenaugen (*nux vomica*) enthalten ist, die milchsaure Magnesia, $\dot{Mg}\bar{L} + 3\dot{H}$, das milchsaure Kupferoxyd, $\dot{Cu}\bar{L} + \dot{H}$, Zinkoxyd, $\dot{Zn}\bar{L} + 2\dot{H}$, Manganoxydul, $\dot{Mn}\bar{L} + 4\dot{H}$, und Eisenoxydul kann man in Krystallen erhalten; die des Kupfersalzes sind bestimmbar. Das Barytsalz und Bleisalz erhält man beim Eintrocknen als eine gummiartige Masse, welche nicht zerfliefst. Das Bleisalz ist in Alkohol löslich; das Kali- und Natronsalz zerfliefsen und sind in Alkohol löslich; das Ammoniaksalz ist zerfliefslich. Das Zinksalz kann man bis 245° erhitzen, ohne dafs die Säure sich zersetzt. Keines der milchsauren Salze giebt so viel Wasser ab, dafs man berechtigt wäre, darin die sublimirte Säure anzunehmen.

Mannit.

Vorkommen.

443. **Mannit.** Der Mannit ist in der Flüssigkeit, welche aus den Manna-Eschen und den Nadeln des Lerchenbaumes ausfliefst, enthalten. An der Luft verdampft das Wasser derselben und der Rückstand wird unter dem Namen Manna in den Handel gebracht. Die Selleriewurzel enthält davon an 7 p. C.; zieht man den eingedampften Saft derselben mit Alkohol aus, so krystallisirt Mannit beim Erkalten der Auflösung in farblosen, durchsichtigen Nadeln. Aus dem Saft der Runkelrüben, gelben Rüben, Zwiebeln und Spargel kann man ihn nur erhalten, wenn man den Saft vorher gähren läfst, um den

darin enthaltenen Zucker zu zersetzen; vielleicht hindert dieser die Trennung des Mannits, doch kann sich auch letzterer bei der Gährung aus dem Zucker selbst gebildet haben, denn in dem Traubenzucker, welcher aus Stärke mittelst Schwefelsäure dargestellt wird, hat man, wenn auch nur sehr wenig, Mannit gefunden. Am leichtesten erhält man ihn rein aus der Manna (Manna canellata, welche davon 60 p. C. enthält), wenn man sie mit kochendem Alkohol auszieht; beim Erkalten der Auflösung sondert er sich, da er in kaltem Alkohol nur sehr wenig löslich ist, in Nadeln aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren reinigt. Er ist in 5 Theilen kaltem und sehr leicht in heifsem Wasser löslich, aus der wässerigen Auflösung erhält man ihn in farblosen, durchsichtigen, bestimmbaren Krystallen. Etwas über 100° erhitzt, schmilzt er, beim Erkalten erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, Wasser giebt er dabei nicht ab, stärker erhitzt, zersetzt er sich. Mit verdünnten Säuren behandelt giebt er keinen Traubenzucker, und mit Ferment versetzt, geht er nicht in Gährung über; mit Salpetersäure oxydirt giebt er Zucker- und Oxalsäure. Er besteht sehr nahe aus 6C 14H 6O; seine wässerige Auflösung löst Bleioxyd auf, doch hat man noch keine Verbindung desselben mit einer Basis oder einem andern Körper darstellen können, woraus man die Zusammensetzung eines Atoms Mannit hätte bestimmen können. Bildet er sich in der That aus dem Rohrzucker, so muss dieser Wasserstoff aufnehmen oder Kohlenstoff und Sauerstoff abgeben.

Darstellung,

Eigenschaften.

444. Pectin. Kocht man den Saft verschiedener Pflanzen, besonders den Saft der Wurzeln von Mohrrüben, Steckrüben oder den von Früchten z. B. von Kirschen, Pflaumen, Aepfeln u. a. eine Zeit lang, bis alles Eiweifs coagulirt ist, und versetzt ihn darauf mit Alkohol, so scheidet sich ein gallertartiger Körper, Pectin, aus, welchen man durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen durch Alkohol von beigemengtem Zucker und Säuren rein erhält. Es ist

Pectin.
Vorkommen,
Darstellung,

Eigenschaften. weifs, nicht krystallisirbar, unlöslich in Alkohol, mit Wasser bildet es eine gelatinöse Flüssigkeit. Versetzt man eine Auflösung desselben mit neutralem, essigsaurem Bleioxyd, so erhält man sogleich keinen Niederschlag, nach einigen Tagen fällt eine Bleiverbindung nieder. Kocht man die überstehende Flüssigkeit, so erhält man mit essigsaurem Bleioxyd sogleich einen Niederschlag, und läfst man diese Flüssigkeit einige Tage stehen und versetzt sie von Neuem mit einem Bleisalz, so erhält man wieder einen Niederschlag. Der erste Niederschlag enthält weniger Bleioxyd als der zweite und dieser weniger als der dritte, so dafs also das Pectin in Berührung mit Wasser sich in einen Körper umändert, welcher sich mit Basen verbindet und der, je länger die Berührung Statt findet, eine um so gröfsere Menge Basis sättigt, bis man zuletzt eine bestimmte Verbindung, $\dot{P}b + 24C\,34H\,22O$, erhält. Kocht man Pectin lange Zeit mit Wasser und fällt es mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so erhält man einen Niederschlag, der noch mehr Bleioxyd enthält, $2\dot{P}b + 24C\,34H\,22O$. Diese Verbindungen enthalten keinen Kalk, während das Pectin selbst beim Verbrennen eine kalkhaltige Asche zurückläfst, vielleicht von beigemengtem pectinsaurem Kalk herrührend.

Kocht man Pectin mit kohlensaurem Kalk oder Baryt, so erhält man lösliche Pectinsalze, aus welchen man, wenn man die Basis mit einer Säure fällt, das Pectin unverändert erhalten kann.

Pectinsäure. Darstellung. 445. Behandelt man dagegen eine Pectinlösung mit Kalkwasser im Ueberschufs, so scheidet sich die Verbindung einer neuen Säure mit Kalkerde, die in Wasser unlöslich ist, aus. Aufser dieser Säure bildet sich kein Nebenprodukt. Verbindet man diese Säure mit Silberoxyd, so findet man sie aus $24C\,34H\,22O$ zusammengesetzt; dieselbe Zusammensetzung hat sie, an Bleioxyd gebunden. Stellt man dieselben Versuche über das Verhalten dieser Säure gegen essigsaures Bleioxyd, wie mit dem Pectin, an, so findet man, dafs die Sättigungscapacität derselben sich

auf dieselbe Weise vermehren läſst. Die Säure erhält man am leichtesten, wenn man die Substanzen, worin sie enthalten ist, auspreſst, mit Wasser abwäscht und dann mit Wasser und so viel verdünnter Kalilösung, als zur Sättigung der Säure nothwendig ist, kocht und die Auflösung mit Salzsäure fällt. Aus den Steckrüben erhält man sie am reinsten.

Eigenschaften.

In kaltem Wassser ist sie sehr wenig, in kochendem etwas löslich. Die Auflösung gelatinirt nicht beim Erkalten, welches aber durch einen Zusatz von Säuren, Zucker und Salzen statt findet. Die Säure reagirt schwach sauer, und läſst sich, ohne verändert zu werden, eintrocknen. Erhitzt, zersetzt sie sich, und unter den Produkten der Destillation ist kein Ammoniak. Sie ist eine schwache Säure, treibt jedoch die Kohlensäure aus. Das pectinsaure Kali erhält man durch Abdampfen der Auflösung als eine gummiähnliche Masse; in Wasser löst es sich wieder auf. Wird eine Auflösung desselben mit löslichen Salzen versetzt, so scheidet es sich gallertartig aus. Ebenso verhält sich das Ammoniaksalz. Die Salze der Erdarten und meisten andern Metalloxyde bringen gelatinöse Niederschläge in der Auflösung des Kalisalzes hervor.

Metapectinsäure.

Darstellung,

446. Versetzt man Pectinsäure mit einem schwachen Ueberschuſs von Kali und kocht die verdünnte Auflösung eine Zeitlang, so scheidet sich beim Zusatz einer Säure, z. B. von Essigsäure, keine Pectinsäure mehr aus; es hat sich eine neue sehr starke Säure gebildet, welche man, wenn man die neutralisirte Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, an Bleioxyd gebunden, womit sie niederfällt, erhalten kann. Das metapectinsaure Bleioxyd besteht aus $5\dot{Pb} + 24C\,34H\,22O$. Durch Schwefelwasserstoff kann man sie vom Bleioxyd trennen:

Eigenschaften.

sie ist in Wasser in allen Verhältnissen löslich, diliquescirend, löslich in Alkohol, nicht flüchtig, schmeckt stark sauer und hat groſse Verwandtschaft zu Basen; mit Kali, Natron, Ammoniak und Kalkerde verbindet sie sich zu löslichen Salzen. Kocht man Pectinsäure so lange mit verdünnter Schwefelsäure,

bis sie sich aufgelöst hat, so ändert sie sich gleichfalls in diese Säure um.

Das Pectin, indem es sich in Metapectinsäure umändert, bietet also dieselbe Erscheinung dar, wie der Milchzucker, der sich in Milchsäure verwandelt.

Da weder Pectin noch Pectinsäure krystallisirte Verbindungen geben und die Quantität Basis, welche sie sättigen, nach Umständen verschieden, es also sehr schwierig ist, sie rein zu erhalten, so ist es nicht auffallend, wenn verschiedene Chemiker verschiedene Resultate erhalten haben. Nach einer Reihe anderer gründlicher Untersuchungen besteht die Pectinsäure aus 12C16H10O.

Pflanzenschleim. Darstellung, Eigenschaften, Vorkommen, er ist identisch mit Pectin.

447. Pflanzenschleim. Uebergiefst man Quittenkerne oder Leinsaamen mit kaltem Wasser, so platzen die Zellen der Oberfläche, und der Inhalt derselben quillt mit dem Wasser zu einer schleimigen Masse auf, welche im Wasserbade zu einer weifsen, durchscheinenden Substanz, Pflanzenschleim, die geruch- und geschmacklos ist, eintrocknet, und mit Wasser übergossen, wieder damit aufquillt. Der Pflanzenschleim kommt nicht selten in den Pflanzen vor; in den Knollen von mehreren Orchisarten (Salep) ist Pflanzenschleim in grofser Menge enthalten, und Gummi Traganth besteht hauptsächlich daraus. Auch die Wurzeln von Symphytum und Althaea enthalten viel Schleim und die gallertartige Masse, die man durch Auskochen von Fucus crispus erhält, Carragheen, ist Pflanzenschleim. Der Quitten-, Carragheen- und Althäaschleim besteht aus 12C16H10O und die Eigenschaften des Schleims sind so mit denen des Pectins übereinstimmend, dafs er unstreitig identisch damit ist. Die Verschiedenheiten, welche er von dem Pectin zeigt, rühren unstreitig nur von beigemengten Salzen und einer kleinen Quantität Kalkerde her, die mit Pectinsäure verbunden ist. Man erhält also Pectinsäure oder pectinsaures Salz, wenn man ein Decoct der Wurzeln von Symphytum oder Althaea mit Kali kocht und mit einer Säure oder einem Salze versetzt.

Die Pflanzenschleime nebst dem Pectin sind von den zur Gruppe des Zuckers gehörenden Substanzen nur durch den Wasserstoff verschieden, denn wenn man 4H von 1 At. Stärke oder Gummi abzieht, so erhält man die Zusammensetzung eines Atoms jener Substanz. Die grofse Verbreitung derselben und die Art, wie sie mit jenen Substanzen vorkommen, macht es wahrscheinlich, dafs sie in einem nahen Zusammenhang mit ihnen stehen, wahrscheinlich aus ihnen entstanden sind. Durch Kochen mit Schwefelsäure können sie natürlich nicht in Zucker umgeändert werden, da sie Wasserstoff und Sauerstoff nicht im Verhältnifs, um Wasser zu bilden, enthalten. Mit Salpetersäure geben sie, wie das Gummi, Schleimsäure und Oxalsäure.

Die Pflanzenschleime wendet man viel in der Arzneikunde an und das Gelatiniren des Pectins benutzt man zur Bereitung des Gelées, indem man den ausgeprefsten, eingekochten Saft unserer wohlschmeckenden Früchte mit Zucker versetzt und dadurch eine Gallerte erhält.

Einwirkung der Säuren auf die Substanzen dieser Gruppe.

448. Dieselben Erscheinungen, welche der Frucht- oder Stärkezucker darbieten, wenn sie durch Säuren, die keinen Sauerstoff abgeben, verändert werden, beobachtet man bei den andern Substanzen dieser Gruppe, da sie, ehe weitere Producte sich bilden, stets erst in diese Zuckerarten umgeändert werden.

Beide Zuckerarten erleiden ähnliche Veränderungen, der Traubenzucker jedoch mufs länger und bei erhöhterer Temperatur der Einwirkung der Säuren ausgesetzt werden, als der Fruchtzucker, mithin auch als der Rohrzucker. Am gründlichsten ist die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohrzucker studirt worden.

Ulmin und

449. Erhitzt man Zucker und verdünnte Schwefelsäure, etwa 100 Th. Zucker in 300 Th. Wasser gelöst und mit

Ulminsäure.

30 Th. Schwefelsäure versetzt, indem man die Retorte und Vorlage luftleer macht, so färbt sich, wenn ein großer Theil des Wassers abgedampft ist, die Flüssigkeit rothbraun, aber sie bleibt hell und durchsichtig und es scheidet sich nichts aus ihr aus. Die Flüssigkeit enthält Fruchtzucker, Glucinsäure, deren Menge um so größer ist, je länger die Schwefelsäure auf den Zucker gewirkt hat, und einen braunfärbenden Körper in geringer Menge, Apoglucinsäure. Füllt man die Destillationsgefäße mit einer Gasart; Wasserstoff- oder Kohlensäuregas, damit freier Sauerstoff keine Einwirkung ausüben kann, so färbt sich die Flüssigkeit beim Erhitzen braun und noch vor der Siedehitze setzen sich bräunliche Flocken ab, die aus einem Gemenge von zwei Substanzen, Ulmin und Ulminsäure, bestehen, welche sich vermittelst Kali, mit dem die Ulminsäure ein in Wasser lösliches Salz bildet, von einander trennen lassen. Die blutrothe Lösung des ulminsauren Kali's zerlegt man durch eine Säure; die Ulminsäure scheidet sich dann als eine bräunliche Gallerte aus, die in saurem Wasser unlöslich, in reinem aber löslich ist. Das ulminsaure Ammoniak erhält man, wenn man die Auflösung des Ulmins in Ammoniak so lange abdampft, bis sie neutral ist. Fällt man damit salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, so erhält man unlösliche braune Doppelsalze. Das Silberdoppelsalz, bei 140° getrocknet, besteht aus $(NH^3 \dot{H} + 40C\,28H\,12O) + (\dot{A}g + 40C\,28H\,12O)$. Das Ulmin, bei 140° getrocknet, besteht aus 40C 32H 14O, die Ulminsäure, bei 195° getrocknet, aus 40C 28H 12O. Ulminsäure, längere Zeit mit concentrirter Salzsäure gekocht, ändert sich in Ulmin um.

Trennung beider von einander.

Eigenschaften der Ulminsäure.

Bei der Bildung dieser braunen Substanzen entsteht zugleich Ameisensäure, welche mit dem Wasser in die Vorlage übergeht und zugleich dieselbe eigenthümlich riechende Substanz, welche sich beim starken Erhitzen des Zuckers bildet. Ein Theil des Zuckers hat dem andern Sauerstoff entzogen, um Ameisensäure zu bilden, und deſswegen enthalten die braunen Verbindungen, 4H

mehr, als nöthig ist, damit Wasserstoff und Sauerstoff derselben Wasser bilden.

Bei der höheren Temperatur, wobei die Flüssigkeit unter dem Luftdruck kocht, bilden sich demnach die braunen Substanzen, während bei der niedrigeren Temperatur, wobei die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume kocht, sich Glucinsäure bildet.

Humin und Huminsäure. Darstellung,

450. Kocht man die säurehaltige Zuckerlösung längere Zeit beim Zutritt der Luft, so wird Sauerstoff aufgenommen und die braunen Substanzen ändern sich in schwarze um. Dasselbe findet auch Statt, wenn die braunen Substanzen für sich mit Schwefelsäure stark gekocht werden. Sehr schwer ist es aber, diese Umänderung vollständig zu bewirken; am besten gelingt es mit stärkeren Säuren. Durch Alkalien trennt man diese in einen indifferenten Körper, Humin, und in eine Säure, Huminsäure. Diese besteht aus 40C 24H 12O und das Humin aus 40C 30H 15O.

Zusammensetzung, Eigenschaften derselben.

Uebergiefst man Humin und Huminsäure mit concentrirter Kalilösung, so erhält man eine Auflösung von blutrother Farbe; erhitzt man dieselbe bis nahe zum Rothglühen, löst das Product in Wasser auf und fällt es durch Schwefelsäure, so erhält man eine schwarze Substanz, welche, bei 145° getrocknet, aus 34C 26H 9O besteht. Diese Verbindung erhält man auch durch lange Einwirkung kochender concentrirter Salzsäure auf die braunen Substanzen, wobei zugleich Ameisensäure sich bildet. Steigert man die Temperatur bis zur Rothgluth, so ändert sich die ganze Substanz in einen in Alkali unlöslichen schwarzen Körper um, welcher aus 34C 20H 6O besteht, und wenn man das Erhitzen noch weiter fortsetzt, so besteht der schwarze Körper aus 34C 14H 3O, wobei Wasserstoff sich entwickelt und Kohlensäure, die mit dem Kali sich verbindet, sich bildet. Vielleicht würde bei fortgesetzter Einwirkung des Kali's blofs Kohlensäure mit Kali verbunden zurückbleiben, indem Wasserstoff entweicht.

Aehnliche Producte, wie mit den Säuren, erhält man unstreitig, wenn man die verschiedenen Substanzen die-

ser Gruppe der Einwirkung des Kali's bei steigender Temperatur aussetzt; durch Erhitzen der Holzfaser mit Kali hat man ganz ähnliche Producte dargestellt, indem man dabei analoge Erscheinungen beobachtete. Die Glucinsäure ist schon früher erwähnt; eine Säure, die sich bildet, wenn man concentrirte kochende Lösung von Barythydrat mit schmelzendem Traubenzucker mengt, gehört auch hierher. Aus der Auflösung des Barytsalzes scheidet sich durch Zusatz von Salzsäure die Säure als flockiger schwarzer Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist: sie besteht aus 24C 24H 10O.

Aus den bisherigen Untersuchungen über Zersetzung vegetabilischer Substanzen beim Ausschlufs der Luft im Boden geht hervor, dafs dieselben braunen Substanzen sich bilden, welche, wenn der Boden der Luft ausgesetzt wird, sich in die schwarzen umändern. Da die Bildung dieser Substanzen mit der Verwesung und Ernährung der Pflanzen im nahen Zusammenhange steht, so können diese Processe erst in demjenigen Theile erwähnt werden, worin die chemischen Processe des vegetabilischen Organismus abgehandelt werden.

Zuckersäure. Darstellung.

451. Zuckersäure. Läfst man Salpetersäure anhaltend auf die Substanzen dieser Gruppe einwirken, so bildet sich Oxalsäure; wendet man sie verdünnt an und verhütet ein zu starkes Erwärmen, so bildet sich vor der Oxalsäure zuerst eine andere Säure, Zuckersäure. Mit Zucker kann man diese am leichtesten erhalten, wenn man 1 Th. Rohrzucker mit 2 Th. sehr verdünnter Salpetersäure erwärmt. Wenn keine Einwirkung mehr Statt findet, neutralisirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Kalkerde und fällt die durch Filtration vom oxalsauren Kalk getrennte Auflösung mit essigsaurem Bleioxyd. Das niedergefallene, ausgewaschene zuckersaure Bleioxyd zerlegt man mit Schwefelwasserstoff und theilt die filtrirte Lösung in zwei gleiche Theile; den einen sättigt man mit kohlensaurem Kali, setzt ihn zum andern hinzu und erhält nach dem Abdampfen zur Krystallisation beim Er-

kalten saures zuckersaures Kali in Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Die Auflösung dieser Krystalle wird mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, das Bleisalz zerlegt man mit Schwefelwasserstoff und erhält so eine Auflösung der reinen Säure.

Eigenschaften.

Kalk-, Baryt- und Silberoxydsalze werden nicht durch sie gefällt. Versetzt man mit der Säure Silbersalze, fügt dann Ammoniak hinzu und erwärmt sie, so überzieht sich die Fläche des Gefäfses mit metallisch glänzendem Silber. Mit einem Alkali im Ueberschufs versetzt und erwärmt, bräunt sich die Auflösung der Säure; mit Salpetersäure giebt sie Oxalsäure und Kohlensäure. Das saure Kali- und Ammoniaksalz sind in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich, letzteres in 4 Theilen. Das neutrale Natron- und Ammoniaksalz hat man nicht krystallisirt erhalten, das Zinksalz scheidet sich beim Auflösen des Zinks in der Säure, wobei Wasserstoff sich entwickelt, krystallinisch aus, wenn die Säure anfängt, sich zu sättigen. Mit Bleioxyd liefert sie mehrere Verbindungen; sie scheint eine zweibasige Säure zu sein und dann besteht das saure Kalisalz aus $(\dot{K} + \dot{\bar{H}}) + 12C\,16H\,14O$, das saure Ammoniaksalz aus $(\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}} + \dot{\bar{H}}) + 12C\,16H\,14O$, das Zinksalz aus $2\dot{Z}n + 12C\,16H\,14O$.

Schleimsäure.
Darstellung,

452. Schleimsäure. Digerirt man Milchzucker mit 6 Th. Salpetersäure und läfst, wenn die Einwirkung der Salpetersäure aufgehört hat, die Flüssigkeit erkalten, so sondert sich Schleimsäure als ein weifses Pulver aus, welches man mit kaltem Wasser auswäscht. Auf dieselbe Weise, aber verunreinigt mit Kalk, erhält man sie aus verschiedenen Gummisorten.

Eigenschaften.

Die Schleimsäure ist in 66 Th. kochendem Wasser löslich und in kaltem Wasser fast unlöslich; sie röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach sauer. Wird eine heifse Auflösung der Schleimsäure rasch eingekocht, so ändert sie sich in eine zähe Masse um, die in Alkohol löslich ist, während es die gewöhnliche nicht ist; beim Verdunsten des Alkohols

sondert sie sich in Tafeln aus, die in 17 Th. kochenden Wassers löslich sind. Die Salze dieser Modification sind leichter in Wasser löslich, als die der gewöhnlichen Säure, ändern sich aber, in Wasser gelöst, bald in diese um. Auch wenn eine heifse Auflösung dieser Modification erkaltet, ändert sie sich in die gewöhnliche um. Die Schleimsäure besteht aus 6C10H8O, ihr Silbersalz aus Ág+6C8H7O.

Die meisten schleimsauren Salze sind in Wasser unlöslich, selbst die alkalischen sind in kaltem Wasser nur wenig löslich; die Schleimsäure fällt die Baryterde, Kalkerde und das Silberoxyd aus den neutralen Auflösungen derselben. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz, welche man krystallinisch erhält, enthalten 1 At. Wasser.

Brenzschleimsäure. Darstellung.

453. Brenzschleimsäure. Erwärmt, verliert die Schleimsäure kein Wasser; bei einer etwas erhöhten Temperatur wird sie zerlegt, Kohle bleibt zurück, und aufser den gewöhnlichen Produkten, welche bei der Destillation vegetabilischer Substanzen sich bilden, geht eine eigenthümliche Säure über, die Brenzschleimsäure, die sich zum Theil sublimirt. Man löst das Sublimat in der übergegangenen braunen Flüssigkeit auf, dampft diese zur Krystallisation ab und durch nochmaliges Sublimiren und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle reinigt man sie.

Eigenschaften.

Sie ist farb- und geruchlos, schmilzt bei 130° und verflüchtigt sich jenseits dieser Temperatur. In 26 Th. kaltem Wasser und in 4 Th. kochendem ist sie löslich; beim Erkalten der heifsen Auflösung krystallisirt sie daraus auf ähnliche Weise wie die Benzoësäure. Von Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Die alkalischen Salze sind leicht in Wasser löslich, das Kalisalz in feuchter Luft zerfliefslich und in Alkohol leicht löslich, das Baryt-, Strontian- und Kalksalz krystallinisch und schwerlöslich, das Silber- und Bleisalz löslich, letzteres sondert sich beim Abdampfen der Lösung in ölartigen Tropfen aus, die nach einiger Zeit zu einer harten weifsen, undurchsichtigen

sichtigen Masse erstarren. Das Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + 10C\,6H\,5O$, die sublimirte Säure aus $10C\,8H\,6O$.

Bestimmung des Atomgewichts der Substanzen dieser Gruppe.

454. Es ist sehr schwer, aus den vorhandenen Thatsachen mit Bestimmtheit die Zusammensetzung eines Atoms auch nur bei einer einzigen dieser Substanzen anzugeben. Beim Rohrzucker macht es die krystallisirte Barytverbindung wahrscheinlich, dafs in 1 Atom desselben $12C\,22H\,11\dot{O}$ enthalten sind. Ob das 1 At. Wasser, welches aus der basischen Bleiverbindung austritt und die 2 At., die noch vor 160° aus derselben austreten, als Wasserstoff und Sauerstoff zum Atom selbst gehören oder als Basis zu betrachten sind, ist schwer zu entscheiden; das erstere ist jedoch nicht unwahrscheinlich, da bei der Weinsteinsäure und andern Verbindungen dasselbe Statt findet; so wie überhaupt, wenn sehr zusammengesetzte Atome sich mit mehreren Atomen Basis verbinden, ein Ausscheiden von Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser häufig vorkommt. Verbindungen von 2 At. mit 3 At. kommen zu häufig vor, als dafs man wegen der einen Kalkverbindung gezwungen wäre, die Anzahl der Atome in 1 Atom Rohrzucker zu verdoppeln.

Die Verbindung des Stärkezuckers mit Kochsalz kann eben so wenig beweisen, dafs 1 At. dieses Zuckers aus $24C\,48H\,24O$ bestehe, da wir viele Salze haben, die aus 2 At. Salz und 1 At. Wasser bestehen.

Sehr wahrscheinlich ist es, dafs die Substanzen dieser Gruppe 12C enthalten. Es läfst sich dann am leichtesten erklären, wie die eine durch Aufnahme oder Abgabe von Wasserstoff und Sauerstoff so leicht in die andere sich umändern kann, obgleich auch häufig Beispiele vorkommen, dafs mehrere Atome einer Verbindung sich zersetzen, um 1 Atom eines zusammengesetzteren Körpers zu bilden; so geben z. B. 1 At. Salpetersäure, 4 At. Wasser, 8 At. Zink und 9 At. Schwefelsäure: 1 At. schwefelsaures Ammoniak und 8 At.

schwefelsaures Zinkoxyd (N^2O^5, 8H4O, 8Zn und $9SO^3$ $= \overline{N}H^3\dot{\overline{H}}\dddot{S}$ und $8\dot{Zn}\dddot{S}$). Bei der Bildung der Milchsäure würde jedoch unstreitig 1 At. Milchzucker in 2 At. Milchsäure zerfallen. An Wasserstoff und Sauerstoff gehören wahrscheinlich so viel zur Constitution des Atoms, als darin zurückbleibt, wenn man die Substanz für sich bis zu dem Punkte erhitzt, wo sie anfängt, sich zu zersetzen. Dieser tritt beim Rohrzucker erst bei 160°, beim zerfliefsenden Zucker erst jenseits 200° ein und es läfst sich nicht annehmen, dafs eine so schwache Säure wie der Zucker ist, Wasser als Basis mit der Kraft zurückhalten sollte, welche nöthig ist, um die Tension der Dämpfe zu überwinden.

Verhalten der Substanzen dieser Gruppe gegen das polarisirte Licht.

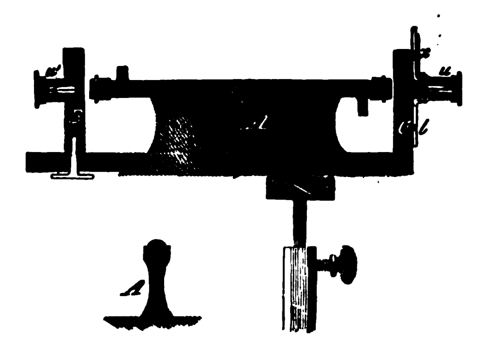
455. Da man häufig nur kleinere Mengen dieser Substanzen zur Untersuchung verwenden kann und ihre Auflösung oft nicht vollkommen durchsichtig ist, so eignet sich der aufserordentliche Strahl des Kalkspaths am besten zur Untersuchung. Um ihn isolirt zu erhalten, zerschneidet man ein Kalkspathrhomboëder *PP* nach der Richtung *aa'aa'* und verbindet



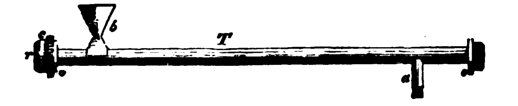
die beiden Hälften nachher wiederum mit Canadabalsam. Wenn parallel mit den Seitenflächen durch dieses Prisma Licht hindurchgeht, so wird die Richtung des aufserordentlichen Strahls vom ordentlichen so weit entfernt, dafs man nur den aufserordentlichen Strahl sieht; die kleine Diagonale des Prismas beträgt ungefähr $\frac{3}{8}$ Zoll. Man bedarf zu den Versuchen zweier solcher Prismata, die man in messingenen Röhren *uu'* vermittelst Körken einschliefst. Das beste und intensivste Licht erhält man von einer Oellampe mit doppeltem Luftzuge, deren Glascylinder in der Gegend der Flamme etwas zusammengezogen ist (sog..

Benkler'sche Lampe) und die man gleich hinter das Prisma

Der Polarisationsapparat.



u' stellt. Das Rohr u' des Prismas steckt man in eine Holzplatte B, die man mit einer grofsen Pappscheibe versieht, um alles fremde Licht wegzunehmen. Aus demselben Grunde steckt man auf das messingene Rohr u' eine kleine Kappe, in deren Mitte eine runde Oeffnung von $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser befindlich ist. Die Holzplatte B kann man entweder auf einem gewöhnlichen zum Auf- und Niederschieben eingerichteten Gestell befestigen oder, was für die gewöhnlichen Versuche am bequemsten ist, an das Gestell, auf welchem das Rohr liegt, worin die Flüssigkeit sich befindet und an welches das andere Prisma befestigt ist. Das Prisma des Rohres u ist mit einem Zeiger x verbunden; es läfst sich über ein anderes, welches in der Mitte an der kreisförmigen Platte T befestigt ist, herumdrehen; ein Strich oben am Zeiger giebt die Anzahl Grade an, um welche man gedreht hat. Da man sich



auf die Theilung kleiner Kreise häufig nicht verlassen kann, so wendet man bei wissen-

schaftlichen Untersuchungen zwei einander gegenüberstehende Zeiger *gg* an und verbindet mit diesen für die bequeme Einstellung einen Arm *h*. Die Flüssigkeit füllt man in das Rohr *T* durch die Oeffnung *b*; die zweite Oeffnung *a* dient zum Hineintreten von Luft beim Ausgiefsen der Flüssigkeit. Durch die Glasplatten *r*, welche in der messingenen Fassung *c* eingekittet sind, wird das Rohr wasserdicht verschlossen. Diesem giebt man eine Länge von 200 Millim., was man durch Abschleifen der Enden, an welche die Glasplatten durch Anschrauben festgeprefst werden, erreichen kann. Das Rohr selbst kann aus Messing bestehen. Nach jedem Versuch schraubt man die Glasplatten ab, reinigt das Rohr mit destillirtem Wasser und trocknet es aus. Hat man saure Flüssigkeiten oder Salze, auf die das Messing einwirkt oder in denen Kupferoxyd sich auflöst, zu untersuchen, so wendet man ein Glasrohr von bestimmter Länge an, woran man die zwei Röhren *a* und *b* anschmilzt, stellt das mattgeschliffene Ende desselben auf eine kleine runde Spiegelplatte von etwas gröfserem Durchmesser als das Rohr und befestigt beide mit einem Kitt aus 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs an einander. Will man die Flüssigkeit bei einer niedrigen oder hohen Temperatur untersuchen, so löthet man das Rohr gleich hinter seinen beiden Enden mit dem Ringe *oo* in einen vierkantigen Blechkasten ein, den man mit Wasser füllt und mit einer Spirituslampe erwärmt. Das Rohr *b* macht man so lang, dafs es aus dem Wasser herausragt, so dafs man die Temperatur der Flüssigkeit im Rohr und die des Wassers bestimmen kann. Für diesen letztern Versuch stellt man die beiden Prismata auf isolirte, recht feste Gestelle.

Anwendung des Polarisationsapparats.

456. Bekanntlich verschwindet, wenn man den aufserordentlichen Strahl des ersten Prismas durch das zweite betrachtet, derselbe vollständig, wenn die eine Diagonale der Rhomboëderfläche des einen Prismas mit derselben Diagonale des andern einen rechten Winkel macht, weil

alsdann der aufserordentliche Strahl in den ordentlichen umgeändert worden ist, welcher nicht gesehen werden kann. Um dies für diese Beobachtungen zu erreichen, stellt man den Zeiger des Prismas *u* auf 0 und dreht das andere Prisma so lange, bis es vollkommen schwarz erscheint. Stellt man das leere oder mit Wasser oder vielen andern Flüssigkeiten gefüllte Rohr zwischen beide Prismata, etwa in die hölzerne Rinne der Holzplatte *A*, so erscheint das Prisma so schwarz wie vorher; füllt man es dagegen mit einer Rohrzuckerlösung, so sieht man das weifse Licht der Flamme und wenn man das Prisma nach rechts dreht, so beobachtet man, wenn man bis zu einem gewissen Punkte rechts gedreht hat, beim fortgesetzten Drehen eine Reihe von Farben, nämlich blau, violett, carminroth, purpurroth, orange. Wendet man einfarbiges Licht an, z. B. rothes, indem man eine rothe Glasplatte vor das Prisma des Rohres *u'* stellt, so erscheint bei einer gewissen Drehung das Prisma schwarz, wenn man ein wenig dreht, wieder roth.

Bestimmung des Drehungswinkels.

457. Um den Winkel angeben zu können, bei welchem eine bestimmte Farbe erscheint, wenn man mit verschiedenen Substanzen das Rohr gefüllt hat, mufs man sich entweder eines gefärbten Glases bedienen, wozu das rothe sich am besten eignet, oder eine bestimmte Farbe in der Reihe wählen, die am schärfsten begrenzt und deutlich zu erkennen ist, man vergleicht z. B. mit der violetten Farbe der Reihenfolge die eines violettgefärbten Glases, welches man in allen Abstufungen erhalten kann, wenn man auf das gewöhnliche violette Glas ein blaues Glas von verschiedener Dicke legt, oder die rothe des indigsauren Eisenoxyds mit der entsprechenden rothen der Reihe. Das Glas befestigt man an der Oeffnung der Holzplatte *C* so, dafs ein kleiner Theil der Oeffnung, vor welcher das Rohr *u* sich befindet, bedeckt wird. Wenn man zur Seite des Rohrs ein Licht stellt, so kann man schief durch das Prisma das Licht

durch das gefärbte Glas sehen und die Farbe des letztern mit der andern genau vergleichen.

Bestimmung des Drehungsvermögens einer Substanz.

458. Von der zu untersuchenden Substanz wägt man eine bestimmte Quantität ab, z. B. 15 Grm. Rohrzucker, löst diese in etwa 20 Grm. Wasser auf und giefst die Auflösung in ein Glas, dessen Inhalt 50 C. C. beträgt, in welches also 50 Grm. Wasser hineingehen. Die Gläser, die man zur Bestimmung des spec. Gew. anwendet, kann man auch hierzu gebrauchen; man giefst noch so viel Wasser hinzu, dafs das Gefäfs vollständig gefüllt ist. Sollte die Lösung trübe gewesen sein, so filtrirt man sie sogleich in das 50 C.C.-Gefäfs hinein und das Filtrum wäscht man mit dem zuzusetzenden Wasser aus. Durch wiederholtes Umwenden erhält man eine homogene Flüssigkeit.

Bei diesem Versuch kann man zugleich das spec. Gew. der Flüssigkeit bestimmen, wenn man das Glas mit derselben wägt. Die Flüssigkeit giefst man ins Rohr und bestimmt den Winkel der Drehung. So findet man, dafs für das violette Licht bei einem Rohr von 200 M. M. Länge der Drehungswinkel der erwähnten Zuckerflüssigkeit 42° beträgt. Dadurch, dafs man Röhren von verschiedener Länge anwendet und die Zuckerauflösung mit bestimmten Maafsen Wasser vermischt, überzeugt man sich leicht, dafs sich der Drehungswinkel wie die Länge der Röhren und wie der Zuckergehalt der Lösung verhält, so dafs also von jeder Zuckerauflösung, die das 50 C. C.-Fläschchen füllte, wenn sie mit einem gleichen Maafs Wasser gemischt wird, der Drehungswinkel nur halb so viel beträgt, und wenn 30 Grm. Zucker in der im Fläschchen enthaltenen Flüssigkeit gelöst werden, so beträgt der Drehungswinkel 84°, also wenn 50 Grm. darin gelöst wären, 140°, für 1 M.M. würde dann der Winkel $\frac{140}{200}=0,7$ betragen. Man kann also auf sehr einfache Weise das Drehungsvermögen von 1 Grm. einer Substanz, die in 1 C. C. Raum enthalten ist, für 1 M. M. Länge

angeben. Bei einigen Substanzen ist die Temperatur von keinem Einfluſs, z. B. beim Rohrzucker, Stärkezucker und Dextrin, beim Fruchtzucker dagegen so sehr, daſs eine Lösung desselben bei ungefähr 80° C. indifferent wie Wasser sich verhält. Bei vielen andern Körpern steht der Winkel auch nicht im Verhältniſs zu der in den Flüssigkeiten enthaltenen Quantität der Substanz. Gewöhnlich pflegt man, wenn man den Drehungswinkel einer Substanz angiebt, sich des Ausdrucks zu bedienen, sie drehe die Ebene des polarisirten Lichtes um den angegebenen Winkel und man setzt, wenn man nach rechts drehen muſs, das Zeichen + vor dem Winkel, und wenn nach links, das Zeichen —.*)

Bei der Vergleichung des Drehungsvermögens ver-

*) Diese Bestimmungsmethode ist für den Zuckerfabrikanten von groſser Wichtigkeit. Hat er Proben festen Zuckers zu untersuchen, so löst er z. B. 15 Grm. davon in Wasser auf und macht vermittelst des 50 C. C.-Glases und vermittelst des 200 M. M.-Rohres die Bestimmung, wie oben angegeben ist. Da nun die Drehungswinkel sich verhalten wie der Gehalt an Zucker, so verhält sich 42° zu dem ermittelten Drehungswinkel der Probe wie 15 Grm. zu dem Gehalt der angewandten Probe an reinem Zucker, in Grammen, oder wie 100 zu dem Zuckergehalt der Probe in Procenten ausgedrückt. Beträgt der Drehungswinkel z. B. 36°, so hat man 42° : 36 :: 15 : 12,86 :: 100 : 85,7, in der Probe waren also 85,7 p. C. reiner Zucker enthalten. Hat man eine Zuckerauflösung zu untersuchen, so füllt man damit das 50 C. C.-Fläschchen und bestimmt das Gewicht der hineingehenden Flüssigkeit und untersucht dann die Drehung. Da in einem Rohr von 200 M. M. Länge eine Flüssigkeit, von der 50 C. C. 50 Grm. Zucker enthalten, eine Drehung von 140° bewirkt, so verhält sich die Zuckermenge in der zu untersuchenden Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt zu 50 wie der Drehungswinkel derselben zu 140°. Der Drehungswinkel habe z. B. 42° betragen, so sind in 50 C. C. Flüssigkeit 15 Grm. Zucker enthalten (140 : 42 = 50 : 15). Das Gewicht der Flüssigkeit, welche in das Fläschchen hineingeht, beträgt 55,62 Grm., folglich ist in derselben 26,9 p. C. Zucker enthalten, denn 55,62 : 15 :: 100 : 26,9.

schiedener Substanzen kann man entweder die Gewichtsmengen derselben gleich setzen und den Winkel angeben, um welchen eine Flüssigkeit, wovon 1 C. C. 1 Grm. der Substanz gelöst enthält, bei einer Länge von 1 M. M. die Polarisationsebene dreht; für die wichtigsten Substanzen der Gruppe findet man alsdann folgendes Verhältnifs:

Rohrzucker	$+0^{\circ},7$.
Stärkezucker	$+0^{\circ},4775$.
Dextrin	$+1,5325$.
Fruchtzucker	$-0,2215$.
Milchzucker	$+0,5225$.

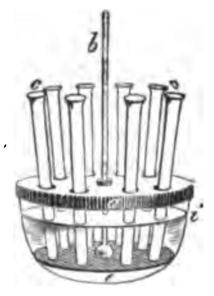
oder, was noch wichtiger ist, man giebt das Verhältnifs an, wenn bei diesen Substanzen in demselben Raum gleiche Atome der Substanzen also auch gleiche Atome Kohlenstoff enthalten sind, da sie 12C enthalten. Wenn das Drehungsvermögen des Rohrzuckers $+42^{\circ}$ ist, so ist, bei gleicher Atomenanzahl in demselben Raum, das des Traubenzuckers $+33^{\circ}$, das des Milchzuckers gleichfalls $+33^{\circ}$, das des Dextrins $+86^{\circ}$ und das des Fruchtzuckers -14°. Diese Bestimmungen sind mit reinen, durchsichtigen und farblosen Krystallen von Rohrzucker, Stärkezucker und Milchzucker gemacht, mit Dextrin, durch Salpetersäure, und mit Fruchtzucker, aus Rohrzucker bereitet. Die Bestimmung für den Fruchtzucker gilt nur für eine Temperatur von 20°, bei 80° übt er gar keine Drehung aus und jenseits dieser Temperatur eine Drehung nach rechts. Die Stärke verhält sich indifferent wie einige Gummisorten, andere zeigen eine Drehung nach links.

Auffindung und Unterscheidung der Substanzen dieser Gruppe.

459. Die Unterscheidung der Hauptsubstanzen dieser Gruppe und die Auffindung kleiner Mengen derselben ist ganz besonders für die chemischen Processe in den Pflanzen, so wie auch im Thiere, von Wichtigkeit, so dafs hier eine Methode, dieses zu erreichen, anzuführen passend ist.

Ihr Verhalten zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kali.

Setzt man zu einer Kalilösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich Kupferoxydhydrat aus, welches beim gelinden Erwärmen dunkelbraun wird, indem es sich in Kupferoxyd umändert. Ist in der Kalilösung Rohrzucker, Dextrin, Traubenzucker, Fruchtzucker, Milchzucker oder zerfliefslicher Zucker vorhanden, so erhält man eine dunkelblaue Auflösung, indem wahrscheinlich eine lösliche Doppelverbindung von schwefelsaurem Kali mit einer dieser Substanzen und Kupferoxyd sich bildet; ist Gummi, Inulin oder Stärke darin enthalten, so erhält man einen bläulichen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht braun wird, ein Beweis, dafs es eine Verbindung dieser Substanzen mit Kupferoxyd ist, worüber man sich auch durch Erhitzen und auf andere Weise überzeugen kann; Schwefelsäure enthält diese Verbindung nicht. Bei einigen Sorten Gummi ist der Niederschlag in reinem Wasser löslich, in alkalischem nicht; Stärke- und Inulinniederschlag und der von einigen Gummisorten sind in Wasser unlöslich. Die auflöslichen Verbindungen zersetzen sich mehr oder weniger leicht, indem das Kupferoxyd Sauerstoff an die damit verbundene Substanz abgiebt und sich in Kupferoxydul, welches sich ausscheidet, umändert. Ist $\frac{1}{100000}$ der Substanz in der Flüssigkeit enthalten, so erhält man noch einen sichtbaren Niederschlag, und bei $\frac{1}{1000000}$ sieht man, wenn man das Licht darauf fallen läfst, noch eine rothe Färbung. Fruchtzucker, Traubenzucker, Milchzucker und zerfliefslicher Zucker bewirken diese Reduction schon innerhalb kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch, wenn die Auflösung erwärmt wird; Dextrin bewirkt sie erst bei einer Temperatur von 85° und reiner Rohrzucker erst bei der Kochhitze, und zwar allmählig, bei gewöhnlicher Temperatur aber erst nach einigen Tagen. Für diese und ähnliche Versuche wendet man am bequemsten eine Porzellanschale mit einem kupfernen Deckel an, der mit verschiedenen Löchern zum Einstellen



von Röhren *c* und in der Mitte mit einer Oeffnung zum Einbringen des Thermometers *b* versehen ist. Auf den Boden der Schale legt man ein Metallnetz *e*, damit die Röhren nicht in unmittelbare Berührung mit dem Boden kommen, die Schale füllt man bis *i* mit Wasser und erhitzt sie.

Die Holzfaser findet man, indem man die zu untersuchende Substanz in Schwefelsäure auflöst, wodurch sie in Dextrin umgeändert wird, und dann auf Dextrin prüft; auch Gummi und Stärke kann man durch Schwefelsäure in Dextrin und Traubenzucker umändern und dadurch prüfen. Man findet auf diese Weise, daſs in dem Saamen der Getreidearten kein Dextrin und Zucker enthalten ist, sondern daſs sich diese erst beim Keimungsproceſs oder durch Operationen, die man mit ihnen vornimmt, aus Stärke bilden, daſs die Stärke im Magen und Darmkanal sich in Dextrin oder Zucker umändert, und daſs diese sich in den Venen des Darmkanals und in dem Blut von da, bis es in die Lungen tritt, nachweisen lassen, aber nicht in dem Blut, was von der Lunge kommt und nicht im *ductus thoracicus*, ferner daſs die Zellen der Hefe und der meisten andern Pilze nicht aus Holzfaser bestehen. Die Stärke erkennt man, wie schon angeführt ist, vermittelst Jod.

Die Gährung.

Die Zuckerarten werden bei der Gährung

460. Frucht- und Stärkezucker (Traubenzucker) werden vermittelst Hefe, die den Proceſs, welchen wir Gährung nennen, hervorbringt, in Kohlensäure und Alkohol zerlegt. Bringt man eine gewogene Menge Zucker über Quecksilber mit Hefe und Wasser in einem Rohr zusammen, so ist nach einigen Tagen keine Spur Zucker mehr vorhanden und die Quantität Kohlensäure kann man leicht dem Maaſse nach bestimmen und wenn man eine gröſsere gewogene Menge Zucker mit Hefe und etwa

4 Th. Wasser in einer Entbindungsflasche stehen läfst, bis aller Zucker verschwunden ist, so kann man durch Destillation der Flüssigkeit, indem man sich eines ähnlichen Apparats wie bei der Aetherrectification (s. oben p. 241. §. 278) bedient und das spec. Gew. der übergegangenen Flüssigkeit bestimmt, die Menge des gebildeten Alkohols ermitteln. Die Kohlensäure und der Alkohol betragen fast genau so viel, wie das Gewicht des angewandten Frucht- oder Stärkezuckers im entwässerten Zustande; denn nur eine unbedeutende Quantität von unwesentlichen Nebenproducten, die noch nicht gehörig untersucht sind, bilden sich. Ein Atom dieser Zuckerarten zerlegt sich in 4 At. Kohlensäure, und 2 Atome Alkohol: $12C\,24H\,12O = 4.(C\,2O)$ und $2.(4C\,12H\,2O)$, oder 100 Th. Zucker in 48,88 Kohlensäure und 51,12 Alkohol. Mit dem polarisirten Licht kann man sich leicht überzeugen, dafs während der Gährung dieser Zuckerarten der Drehungswinkel in dem Verhältnifs abnimmt, wie der Zucker zerlegt wird. Versetzt man Rohrzuckerlösung mit Hefe oder auch nur mit der von der Hefe abfiltrirten Flüssigkeit, so ändert er sich schnell in Fruchtzucker um, so dafs er selbst also nicht gährungsfähig ist. Der zerfliefsliche Zucker gährt sehr langsam, vielleicht ändert er sich durch Hefe, wie durch Schwefelsäure, in Fruchtzucker um, der aber sogleich durch die Hefe wieder zerstört wird; denn mit dem polarisirten Licht kann man in der Lösung des zerfliefslichen Zuckers keinen Fruchtzucker erkennen. Mit Bestimmtheit kann man also nur vom Frucht- und Stärkezucker beweisen, dafs sie gährungsfähig sind.

in Kohlensäure und Alkohol zerlegt.

Nicht alle Zuckerarten sind gährungsfähig.

Die Zersetzung dieser beiden Zuckerarten vermittelst der Hefe geschieht nur da, wo sie in unmittelbare Berührung mit derselben kommen, was man durch einen einfachen Versuch beweisen kann. Verschliefst man nämlich ein Glasrohr *a* unten mit einer Papierscheibe, bringt etwas Hefe in dasselbe und stellt es in eine Zuckerlösung, so fin-



det während mehrerer Tage in dem Glasrohr eine heftige Gährung Statt, wenn die gehörige Temperatur vorhanden ist. Die Zuckerlösung tritt durch das Papier hinein, wird von der Hefe, die nicht durch das Papier hindurch geht, zersetzt, der Alkohol tritt aus dem Glasrohr heraus und verbreitet sich in der Flüssigkeit, welche sich mit Kohlensäure sättigt, gasförmige Kohlensäure entweicht nur aus dem Rohr und zwar in grofser Menge.

Hefe.

461. Die Hefe, welche diese Zerlegung bewirkt, ist eine Pflanze, die man entweder von selbst sich erzeugen läfst, oder die man sich durch künstliche Vermehrung verschafft. Sie erzeugt sich, wenn man Auflösungen von Zucker und gewissen stickstoffhaltigen Substanzen bei der gewöhnlichen Temperatur hinstellt; man kann dazu den ausgeprefsten und filtrirten Saft vieler zuckerhaltigen Früchte oder die Maische anwenden. Eben so gut gelingt aber die Bildung der Hefe, wenn man Zucker zu wässerigen Auszügen des Saamens der Getreidearten, der ölhaltigen Saamen und sehr vieler, vielleicht der meisten Pflanzentheile, und vieler thierischer Substanzen, oder zu Decocten derselben, z. B. zur Fleischbrühe, hinzusetzt, also zu solchen Flüssigkeiten, in welchen, wenn sie für sich hingestellt werden, sich bald Vibrionen bilden, indem die sogenannte faulige Gährung entsteht. In der klaren Flüssigkeit bemerkt man nach kurzer Zeit eine Trübung und unter dem Mikroskop alsdann Kügelchen von ovaler Form und verschiedener Gröfse, von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis höchstens zu einem Durchmesser von 0,01 M. M. Von Tag zu Tag nehmen die kleinen Kügelchen an Gröfse zu, bis die längere Axe derselben 0,01 M. M. erreicht hat und viele neue werden sichtbar, und im Verhältnifs der Bildung der Kügelchen findet der Gährungsprocefs Statt; an den Kügelchen unterscheidet man leicht eine festere Hülle und einen Inhalt, sie sind also einfache Pflanzenzellen. Die Kügelchen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, etwas Schwefel und Phosphor, eine

Bildung, Gestalt, chemische Zusammen-

frische Hefe von Weifsbier bestand in 100 Th., aus 47 Kohlenstoff, 6,6 Wasserstoff, 10 Stickstoff, 0,6 Schwefel, etwas Phosphor, eine Spur fixer Basen und das Uebrige war Sauerstoff. Diese Bestandtheile müssen also in den Substanzen, aus denen Hefe sich bildet und die zu ihrer Vergröfserung (Wachsen) beitragen, enthalten sein; sie könnte sich also aus Pflanzeneiweifs und Kleber bilden. Damit die Bildung beginnen kann, ist eine geringe Menge Sauerstoff nöthig, denn wenn man Weinbeeren unter Quecksilber so ausdrückt, dafs ihr Saft in einem mit Queksilber gefüllten Gefäfs in die Höhe steigt, so bildet sich in diesem keine Hefe, was aber sehr bald Statt findet, wenn man einige Blasen Luft oder Sauerstoff hinzutreten läfst. Wie der Sauerstoff wirkt, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt; höchst unwahrscheinlich ist es jedoch, dafs er den Saamen zur Hefebildung der Flüssigkeit zuführe. Die Hefe, welche sich von selbst bildet, besteht aus einzelnen Kügelchen, selten bildet sich an dem einen Ende eines solchen ein zweites aus und dieses erreicht dann nie die Gröfse des ersten. Man kann zwei Hefearten mit Bestimmtheit von einander unterscheiden, Ober- und Unterhefe. Diese vermehrt sich bei einer Temperatur, welche +7° nicht übersteigen, aber nicht bis 0° sinken darf; sie ist das Gährungsmittel beim bairischen Bier. Jene findet sich am schönsten ausgebildet beim Weifsbier, sie vermehrt sich bei ohngefähr + 25° und etwas darunter. Diese Vermehrung kann man auf sehr schöne Weise und besser wie bei irgend einer andern Pflanze unter dem Mikroskop studiren. In einem Malzauszug vertheilt man ein wenig Hefe, bringt einen Tropfen davon auf eine Glasplatte und bedeckt ihn mit einer kleineren dünnen Glasplatte. Wenn man die überschüssige Flüssigkeit weggenommen hat, kittet man die obere Glasplatte auf die untere vermittelst eines schmelzenden Gemenges von 2 Th. Colophonium und 1 Th. Wachs, welches man mit einer Stricknadel in die Fuge einträgt; durch die erhitzte Strickna-

setzung derselben.

Sie bedarf Sauerstoff zu ihrer Entstehung.

Zwei Hefearten: Ober- u. Unterhefe.

Vermehrung der Oberhefe.

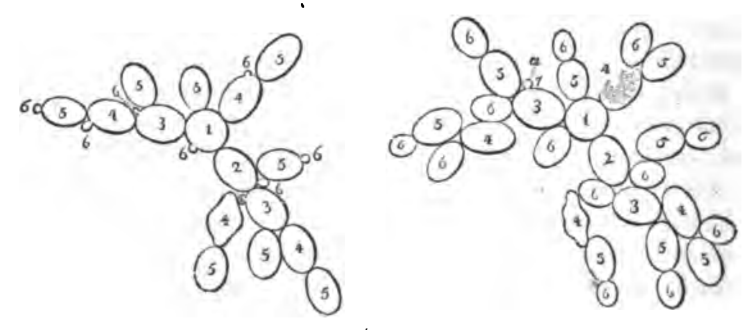
del vertheilt man den Kitt und bewirkt so einen vollkommen luftdichten Verschlufs. Man legt alsdann die Glasplatte so, dafs ein gut ausgebildetes Kügelchen im Fadenkreuz des Mikroskops sichtbar ist. Während die Temperatur am Tage + 19° war und in der Nacht nur etwas geringer, wurde folgende Vermehrung beobachtet:

d. 26/5 11 U. Ab.

d. 27/5 8 U. Mg.

d. 27/5 3½ Uhr Ab.

d. 27/5 8 Uhr Abends.



d. 28/5 11 Uhr Morgens. d. 29/5 8 Uhr Abends.

Die Oberhefe

Die Kügelchen und Zellen vermehren sich, bis sie eine bestimmte Gröfse erreicht haben, dann vergeht eine kurze Zeit, zuweilen 2 Stunden, ohne dafs man irgend etwas beobachtet, darauf findet eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand Statt, die erst wie ein Pünktchen erscheint, nach und nach gröfser wird, bis zuletzt eine Zelle von der Gröfse der Mutterzelle entsteht. Innerhalb 6 Stunden war eine Zelle so fertig ausgebildet, dafs sich an ihr eine neue ausbilden konnte, also ein selbstständiges Individuum vollständig entwickelt. Nach der Temperatur und der Natur der Flüssigkeit findet

wächst

eine Verschiedenheit in der Schnelligkeit des Wachsens Statt, in 3 Tagen waren aus einer Zelle 30 entstanden; am vierten nur noch eine mehr und die nächstfolgenden Tage fand keine Vermehrung mehr Statt, unstreitig weil Alles aus der Flüssigkeit, was zur Vermehrung dienen konnte, aufgenommen war. Es hatten sich 6 Generationen gebildet und nur an der Mutterzelle hatte sich eine Zelle der siebenten Generation entwickelt. Die Entwickelung der folgenden Generation erfolgte an den Zellen der frühern nicht genau zur gleichen Zeit.*) Die Zellen bestehen aus einer Haut, zunächst dieser ist eine gelatinöse Masse, in welcher hin und wieder dichtere Punkte zu beobachten sind. Die Mitte ist mit einer klaren Flüssigkeit angefüllt; man sieht nicht, daſs einer Zelle Inhalt mit dem der andern in Verbindung steht und beobachtet nicht, daſs ein solch dichterer Punkt aus einer Zelle in die andere überginge, auch geht die Bildung einer neuen Zelle nicht von einem solchen dichtern Punkte aus. Die Vergröſserung geht wie bei allen Pflanzenzellen von Innen aus, so daſs die Wand sich ausdehnt. Zuweilen ist die Lage einer sich entwickelnden Zelle so, daſs sie eine andere abtrennt; die abgetrennte erleidet dabei oft keine Verletzung, zuweilen zerreiſst ihre Wand und ein gelatinöser granulöser Inhalt flieſst aus. Beobachtet man die Hefe, wenn sie die gehörige Gröſse erreicht hat, noch länger, so findet man, daſs sich der Inhalt der Zellen zu Kügelchen ausbildet. Häufig sieht man ein solches Kügelchen im Innern der Zelle sich rasch bewegen, ein Beweis, daſs darin eine Flüssigkeit enthalten ist. Nach längerer Zeit ändert sich der ganze Inhalt der Zelle in Kügelchen um, die sich manchmal zusammenlegen, so daſs die Wand der Zelle als eine ganz dünne Hülle, getrennt vom Inhalt, erscheint.

wie alle Pflanzenzellen durch Ausdehnung der Zellwand, durch Knospenbildung.

Die Unterhefe besteht aus einzelnen Kügelchen von den verschiedensten Dimensionen, man bemerkt fast nie,

Die Unterhefe

*) Die gleichen Generationen sind in der Zeichnung mit gleichen Zahlen bezeichnet.

vermehrt sich durch Sporen.

dafs an irgend einer Stelle eines gröfsern sich ein kleineres bildete, die kleinen sind stets in der Flüssigkeit vertheilt; sehr wahrscheinlich platzen die gröfsern, der granulöse Inhalt tritt heraus und aus jedem Körnchen desselben bildet sich eine neue Zelle. Die Unterhefe würde sich demnach durch Sporen, die Oberhefe durch Knospen fortpflanzen. Bei einer Temperatur von + 19° vermehrt sich die Unterhefe wie die Oberhefe.

Wirkung von Sublimat, Brechweinstein,

462. Substanzen, die giftig auf Pilze wirken, heben auch die Wirkung der Hefe auf, z. B. Sublimat u. a. Substanzen dieser Art. Flüssigkeiten dagegen, die heftig auf den thierischen Organismus wirken, z. B. Brechweinsteinlösung, in welcher sich, wenn sie eine Zeitlang steht, Pilze bilden, stören den Gährungsprocefs nicht. Von diesen giftigen Substanzen reicht, wie überhaupt beim Tödten von Thieren und Pflanzen, eine sehr geringe Menge im Verhältnifs zur Hefe hin. Setzt man Jodlösung zur Hefe hinzu, so färbt sich der Inhalt der Zellen braun und zieht sich zusammen, die Wandung wird aber nicht gefärbt. Zerdrückt man zwischen zwei Glasplatten mittelst eines Compressoriums die Hefekügelchen, so wird die Wand gewöhnlich an einer Stelle zersprengt und der Inhalt tritt heraus, was man bei Anwendung von Jod am besten beobachten kann.

Jod auf Hefe.

463. Während der Vermehrung der Hefe findet, wenn nur wenig Zucker in der Flüssigkeit war, keine Entwickelung von Kohlensäure Statt; wenn sich keine neue Zellen mehr bilden, beginnt sie. Ob die Hefe sich in einer Zuckerlösung bei der Gährung vermehrt, kann man unter dem Mikroskop wegen der Entwickelung von gasförmiger Kohlensäure an der Oberfläche der Zellen nicht ermitteln; eine Hefemenge, welche an 100 Th. Zucker zerlegt hatte, hatte höchstens $\frac{1}{4}$ an Gewicht zugenommen. Der Kohlenstoffgehalt (47,6 p. C.), war ungefähr derselbe geblieben, der Wasserstoffgehalt, (7,2 p. C.), hatte sich etwas vermehrt und der Stickstoffgehalt,

gehalt (5 p. C.) um die Hälfte vermindert und der Inhalt der Zellen war ganz granulös geworden.

Man könnte, um sich die Wirkung der Hefe zu erklären, davon ausgehen, dafs vermöge der Lebenskraft, welche die Entwickelung derselben bewirkt und vermöge welcher sie sich das ihr dazu nöthige Material aneignet, eine schwache chemische Verwandtschaftskraft überwunden werden kann. Dieses ist jedoch nur dann möglich anzunehmen, wenn eins der Zersetzungsproducte eben dies Material ist; es ist ein solches aber weder Kohlensäure noch Alkohol. Uebrigens haben wir für diese Annahme keine weitere Analogie, denn wenn beim Verdauungsprocefs Substanzen eine Zersetzung erleiden, so ist es nicht die Lebenskraft, welche dieselbe bewirkt, sondern es ist eine Substanz, die vom Magen ausgesondert wird und die auch aufserhalb des Organismus auf dieselbe Weise thätig ist. Demnach ist es nach den bisherigen Resultaten am wahrscheinlichsten, dafs die Hefe, ähnlich wie das Kupferoxyd das chlorsaure Kali in Sauerstoff und Chlorkalium, den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerlege. Bei der Gährung steigt die Temperatur der Flüssigkeit um mehrere Grade, berechnet auf die Quantität des zersetzten Zuckers, und eine grofse Menge Wärme wird verwandt, damit die Kohlensäure luftförmig werden kann, so dafs also bei dieser Zersetzung eine sehr starke Wärmeentwickelung Statt findet, woraus hervorgeht, dafs in der Kohlensäure und im Alkohol die Elemente des Zuckers viel inniger, also durch gröfsere Verwandtschaft verbunden sind, als im Zucker. Die Hefe bewirkt, dafs diese Verwandtschaftskraft thätig werden kann.

Läfst man verdünnten Alkohol und Oberhefe an der Luft stehen, — am leichtesten bewirkt man dies, wenn man Leinwand auf einen Rahmen spannt und auf einer mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Flüssigkeit schwimmen läfst und auf der Leinwand Hefe ausbreitet, — so findet sehr bald eine Essigsäurebildung Statt, wobei aber zugleich ein Pilz von anderer Form sich bildet, so

dafs es ungewifs ist, ob die Hefe oder dieser Pilz die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol bewirkt. Aehnliche chemische Processe werden durch viele organische Wesen bewirkt, dahin gehört die Zersetzung des Holzes durch den Holzschwamm, nicht unwahrscheinlich ist es, dafs auf ähnliche Weise die Wurzeln der Pflanzen die Ueberreste der organischen Wesen des Bodens zerlegen. Bei der Hefe ist dieser Zersetzungsprocefs aber am klarsten.

Gruppe der Campher, des Phenols und der diesen verwandten Substanzen.

464. Eine Gruppe von Substanzen, welche in ihrer Zusammensetzung und ihren Verbindungen sich den Alkoholen ähnlich verhalten, kann man aus den beiden Campherarten, dem Phenol, Helenen, Menthen und Cedren bilden. Sie enthalten 2 Atome Sauerstoff, die darin wie in den Alkoholen sehr wahrscheinlich mit Wasserstoff verbunden sind, und in diesem Fall bestehen sie aus 2 Atomen Wasser und einem Kohlenwasserstoff. Aus allen, mit Ausnahme des Phenols, hat man diesen Kohlenwasserstoff darstellen können. Der gröfste Theil der Körper dieser Gruppe ist erst in neuester Zeit entdeckt und untersucht worden, so dafs man sie noch viel weniger kennt als die der Alkohole. Das Phenol liefert die zahlreichsten Verbindungen; auch die früher abgehandelte Spiräasäure mit ihren Verbindungen und Producten (s. p. 185. §. 205.) gehört dahin. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der Kohlenwasserstoff des Phenols auch in der Pikrinsalpetersäure und im Anilin, einer ausgezeichneten organischen Basis, enthalten ist. Welche characterisirenden Verbindungen eine Substanz bilden mufs, um zu dieser Gruppe gezählt zu werden, müssen spätere Untersuchungen ergeben. Das Cumin, welches eigentlich nach dem Benzin abzuhandeln war, ist hier wegen seines Vorkommens mit dem Cuminol im Römisch-Küm-

melöl aufgeführt, das Cumarin, weil es mit dem Kali Spiroylsäure giebt, nach dem Phenol. Das Anisöl und seine Oxydationsproducte gehören wahrscheinlich auch dieser Gruppe an.

Das Römisch-Kümmelöl ist ein Gemenge von Cymen und Cuminol.

465. **Cymen.** Das **Römisch-Kümmelöl**, Cuminol, kommt im Saamen des römischen Kümmels (*Cuminum Cyminum*) fertig gebildet vor und scheint im Pericarpium enthalten zu sein. Durch Destillation des Saamens mit Wasser erhält man es daraus. Es ist gewöhnlich gelblich gefärbt von etwas beigemengtem Harz, bei 170° fängt es an zu kochen, die Temperatur steigt rasch bis 230°. Setzt man die Destillation nur bis 200° fort, so ist, was zurückbleibt, nur Cuminol und in die Vorlage geht Cymen mit Cuminol über.

Cymen. Eigenschaften.

Destillirt man das Uebergegangene über schmelzendes Kali, so wird von diesem das beigemengte Cuminol zurückgehalten und das Cymen geht rein über. Es riecht nach Citronenöl, ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, kocht bei 165°, sein spec. Gew. ist im flüssigen 0,861, im gasförmigen Zustande 4,69 (gefunden 4,71), es besteht aus 20C 28H und 1 Maafs Cymengas demnach aus 5 M. Kohlengas und 7 M. Wasserstoffgas. An der Luft verändert es sich nicht, durch Salpetersäure wird es zersetzt, indem eine in Wasser ziemlich lösliche, schwer krystallisirbare Säure sich bildet, die aber nicht Cuminsäure ist. Auch durch Chlor und Brom wird es zerlegt, indem Chlor und Bromwasserstoff entweichen.

Cymenschwefelsäure.

466. **Cymenschwefelsäure.** Versetzt man rauchende Schwefelsäure unter Verhütung von Temperaturerhöhung mit Cymen, so erhält man eine eigenthümliche Säure, deren Barytsalz man nach gewöhnlicher Weise, indem man die Flüssigkeit gelinde erwärmt, darstellt. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in perlmutterglänzenden Schuppen aus und besteht, bei 100° getrocknet, aus $\dot{Ba}\ddot{S}$ + 20C 26H S 2O.

25 *

Erwärmt man die saure Flüssigkeit bei der Sättigung mit kohlensaurer Baryterde nicht, so erhält man ein Barytsalz, welches aus $\dot{Ba}\ddot{S} + 40C\,54H\,S\,2O$ besteht: beide Salze, in Wasser gelöst, kann man ohne Zersetzung kochen; es ist also nur die an Wasser gebundene Säure, welche die Hälfte Cymen abgiebt. Die cymenschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz der schwefelsauren Verbindung dieses Körpers, bei 120° getrocknet, besteht aus $\dot{Pb}\ddot{S} + 20C\,26H\,S\,2O$; es enthält, so wie das Barytsalz, aus der wässerigen Auflösung krystallisirt, 2 Atome Wasser.

Campher zerlegt in Cymen und Wasser.

467. Destillirt man Campher mit wasserfreier Phosphorsäure und rectificirt das Destillat zu wiederholten Malen über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man Cymen und Wasser ($20C\,32H\,2O = 20C\,28H$ und $4H\,2O$). Es verhält sich also der Campher zum Cymen wie Alkohol zum Aetherin oder wie Wallrathalkohol (Aethal) zum Wallrathätherin (Ceten).

Vorkommen des Camphers,

468. Campher. Im Campherbaum (Laurus Camphora) ist häufig im Holze der Campher in gröfseren Massen abgesondert, gewöhnlich kommt er jedoch in der ganzen Masse

Darstellung,

des Holzes vertheilt vor. Das Holz wird in Stücke zersägt, und in einem eisernen Kessel mit einem irdenen Helm, in welchem sich Reiser und Stroh befinden, mit Wasser destillirt; an diese setzt sich der Campher an. Dieser rohe Campher wird mit etwas Kalk oder Kreide und Kohle in flachen gläsernen Kolben sublimirt und bildet

Eigenschaften,

dann eine in kleinere Stücke leicht zu zerbröckelnde, farblose, halbdurchsichtige Masse, welche nur etwas leichter als Wasser ist. In diesem ist er nur sehr unbedeutend löslich, von Alkohol und Aether wird er leicht aufgelöst, bei gewöhnlicher Temperatur ist er nur wenig flüchtig, sein Geruch aber so intensiv, dafs er dessenungeachtet stark auf die Geruchsorgane wirkt; in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, sublimirt er sich an die kälteren Theile derselben in bestimmbaren Krystallen.

Er schmilzt bei 175° und kocht bei 204°. Ein Atom Campher besteht aus 20C32H2O und 1 M. Camphergas aus 5 M. Kohlengas, 8 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas oder aus 1 M. Cymengas und 1 M. Wassergas. — *Zusammensetzung.*

Setzt man Campher zu Brom, so bildet sich ein krystallisirter Körper 20C32H2O4Br; an der Luft entweicht das Brom sogleich. — *Campher und Brom.*

469. Campholsäure. Leitet man mehrere Male über Kalikalk bei einer Temperatur von 300°—400° Campherdampf (man kann dazu ein verschlossenes Rohr nehmen), zieht die Masse nachher mit kochendem Wasser aus und setzt zu der filtrirten Auflösung Säure im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich eine weifse krystallinische Substanz, Campholsäure, aus, die man durch Auswaschen und Auflösen in einem Gemenge von Alkohol und Aether aus dieser Flüssigkeit krystallisirt erhalten kann. Sie schmilzt bei 80°, kocht bei 250°, ist unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sättigt die Basen vollkommen. Campholsaures Silberoxyd, welches man in weifsen Flocken, und campholsaure Kalkerde, die man krystallinisch durch Fällung mit campholsaurem Ammoniak erhält, bestehen, bei 100° getrocknet, jenes aus $\dot{A}g$+20C34H3O, diese aus $\dot{C}a$+20C34H3O, die Krystalle enthalten 1 Atom Wasser. Die krystallisirte Säure besteht aus 20C36H4O, ihr spec. Gew. in Gasform beträgt 5,94 (gefunden 6,06). Sie ist demnach entstanden, indem 1 Atom Campher 2 Atome Wasser aufnahm, oder 1 M. Camphergas mit 1 M. Wassergas zu 1 M. Campholsäure sich verband. — *Campholsäure. Darstellung, Eigenschaften, Salze, Zusammensetzung derselben.*

470. Campholen. Destillirt man die Campholsäure über wasserfreie Phosphorsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei 135° kocht und im gasförmigen Zustand ein spec. Gew. von 4,34 (gefunden 4,35) hat; sie besteht aus 18C32H (Campholen) und hat sich wahrscheinlich gebildet, indem Wasser und Kohlenoxydgas sich entwickelten. — *Campholen.*

471. Campholon. Unterwirft man den camphol- — *Campholon*

sauren Kalk der Destillation, so erhält man ein Oel, welches aus 19C34H1O (Campholon) besteht.

Camphron. 472. Camphron. Campher, über schwach rothglühenden Kalk geleitet, wird zerlegt in Wasser und Camphron,

Bildung, 30C44H1O:(1½ · (20C32H2O) — 4H2O = 30C44HO.

Eigenschaften. Dieses ist farblos, dünnflüssig, leicht in Alkohol und Aether löslich und kocht bei 75°. Glüht der Kalk sehr stark, so erhält man aufser gasförmigen Kohlenwasserstoffarten und Kohlenoxyd eine grofse Menge Naphtalin.

Camphersäure. Darstellung, 473. Camphersäure. Ein Theil rauchende Salpetersäure löst 6 Th. Campher zu einer ölartigen Flüssigkeit auf, aus welcher durch Wasser der Campher unverändert abgeschieden wird. Destillirt man 1 Th. Campher mit 8 Th. concentrirter Salpetersäure und giesst die übergegangene Säure so oft zurück, als sich noch Stickstoffoxyd entwickelt, so krystallisirt die Camphersäure aus der erkalteten sauren Flüssigkeit heraus. Durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Auflösen in kochendem und Erkalten des letztern erhält man sie in Krystallen.

Eigenschaften. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in 8 Th. kochendem, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich. Bei 63° schmilzt sie, und zerfällt, der Destillation unterworfen, in Wasser und wasserfreie Camphersäure. Die wasserhaltige besteht aus 10C14H3O+$\dot{H}$, die wasserfreie aus 10C14H3O. Diese schmilzt bei 217° und kocht bei 270°, ist schwerer in Alkohol löslich als die wasserhaltige, aus einer heifsen Lösung sondert sie sich in langen Krystallnadeln aus; sie löst sich auch nur sehr schwer in Wasser, mit letzterem einige Zeit gekocht, ändert sie sich in wasserhaltige Säure um, wie die sublimirte Milchsäure. Das spec. Gew. der wasserfreien Säure ist 1,194. Beide Säuren zeigen in ihrem Verhalten zu den Basen einige Verschiedenheit. Sättigt man eine kochende Auflösung der gewöhnlichen Säure mit kohlensaurem Ammoniak, so erhält man ein in weifsen Prismen krystallisirendes Salz, welches leicht in Wasser löslich ist, sauer reagirt und bei 100° getrocknet aus 2($NH^3\dot{H}$)+$\dot{H}$+

3(10C 14H 3O) besteht. Das bei 100° fortgegangene Wasser beträgt 9 Atome. Salpetersaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd werden von diesem Salz gefällt. Stellt man auf dieselbe Weise das Salz der wasserfreien Säure dar, so erhält man eine neutrale Verbindung, $NH^3 \dot{H} + 10C\,14H\,3O$, welche Silberoxyd-, Kupferoxyd- und Bleioxydsalze nicht fällt.

Campherschwefelsäure. Darstellung.

474. Campherschwefelsäure. Setzt man in kleinen Mengen zu Nordhäuser rauchender Schwefelsäure Camphersäure, so löst sich diese auf und kann durch Zusatz von Wasser wieder daraus abgeschieden werden. Erhitzt man aber die Auflösung im Wasserbade, so findet Entwickelung von Kohlenoxyd Statt, und wenn die Einwirkung gehörig vollendet ist, so löst sich die Flüssigkeit vollkommen in Wasser auf.

Salze.

Mit kohlensaurem Baryt erhält man auf gewöhnliche Weise eine Auflösung von campherschwefelsaurer Baryterde, welche man nicht krystallisirt erhalten kann; das unter der Luftpumpe getrocknete Salz besteht aus $\dot{B}a + 9C\,14H\,3O + S\,2O$. Das Bleisalz, auf dieselbe Weise dargestellt, das Kalisalz, welches man krystallinisch erhält, und das Kalksalz haben eine analoge Zusammensetzung; die beiden letztern wurden durch Sättigung der Säure mit der Basis dargestellt.

Eigenschaften.

Die Säure erhält man, wenn man das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt; unter der Luftpumpe abgedampft krystallisirt sie mit 3 Atomen Wasser verbunden; stets aber zerlegt sich ein Theil derselben, indem Schwefelsäure frei wird. Die Bildung dieser Säure verdient noch eine nähere Untersuchung.

Borneen. Darstellung.

475. Borneen. Das frische Baldrianöl, welches man durch Destillation der Baldrianwurzel (*Radix Valerianae*) mit Wasser erhält, besteht wesentlich aus zwei Substanzen, Valerol und Borneen. Unterwirft man dieses Oel der Destillation und destillirt die ersten übergegangenen Mengen mit schmelzendem Kali, so oxydirt sich das Valerol unter Entwickelung von Wasserstoff

zu Baldriansäure, welche vom Kali zurückgehalten wird, und ein farbloses Oel geht über. Durch wiederholte Rectification kann man dasselbe von einem darin aufgelösten campherartigen Körper, indem man nur die zuerst übergegangenen Mengen sammelt, rein erhalten. Es

Eigenschaften.

ist leichter als Wasser, riecht wie Terpenthinöl, nur angenehmer, kocht constant bei 160°, absorbirt Chlorwasserstoff und verbindet sich damit zu einem krystallinischen Körper. Salpetersäure wirkt auf dasselbe stark zersetzend ein, der gewöhnliche Campher bildet sich dabei nicht. Mit Sauerstoff kann man es lange stehen lassen, ohne dass es sich damit verbindet; auf 8H enthält es 5C, das spec. Gew. des Borneengases beträgt 4,66 (gefunden 4,60), 1 Maafs desselben enthält demnach 5 M. Kohlengas und 8 M. Wasserstoffgas.

Dieselbe Substanz fliefst aus den Einschnitten junger Bäume von *Dryobalanops Camphora* aus und ist unter dem Namen flüssiger Borneocampher bekannt.

Borneol.

476. Borneol. In dem Baldrianöl ist eine campherartige Substanz aufgelöst, in welche sich das Borneen sehr leicht umändert, wenn man es eine Zeitlang mit einer Kalilösung stehen läfst. Durch Alkohol, worin Kali und Oel sich zusammen auflösen, wird die Bildung dieses Körpers noch mehr begünstigt, durch Wasser fällt man ihn aus der Flüssigkeit.

Borneo- (Sumatra-) Campher.

Derselbe Körper kommt in den Höhlungen der Stämme alter Bäume von Dryobalanops Camphora vor und ist unter dem Namen Borneo- oder Sumatracampher bekannt. Man erhält ihn im Handel in kleinen Stücken, die aus weifsen, durchsichtigen, zerreibbaren Krystallen be-

Eigenschaften.

stehen, er riecht wie der gewöhnliche Campher, schwimmt auf Wasser, ist wenig darin löslich, sehr löslich in Alkohol und Aether, man erhält ihn in bestimmbaren Krystallen, er schmilzt bei 198°, kocht bei 212°. 1 Maafs

Zusammensetzung.

seines Gases besteht aus 5 M. Kohlengas, 9 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, also aus 1 M. Borneolgas und 1 M. Wassergas, und 1 Atom aus 20C 36H 2O.

Unterwirft man ihn mit wasserfreier Phosphorsäure der Destillation, so geht Borneen über und Wasser bleibt, mit der Phosphorsäure verbunden, zurück.

Bildung von Campher durch Oxydation von Borneol.

477. Läfst man Borneol (Borneocampher) mit Salpetersäure von mittlerer Stärke kochen, so entwickeln sich röthliche Dämpfe und eine Flüssigkeit von ölartigem Ansehn schwimmt auf der Säure; aus dieser fällt Wasser weifse Flocken aus, welche gewöhnlicher Campher sind. Man erhält ihn gleichfalls, wenn man Baldrianöl, welches Borneol enthält, mit rauchender Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron sättigt. Auch durch Behandlung des Oels von Salvia offic., welches aus 24C40H2O besteht, mit Salpetersäure, erhält man Campher.

Cumin. Darstellung,

478. Cumin. Destillirt man 6 Theile krystallisirte Cuminsäure mit 24 Th. Barythydrat, so erhält man kohlensaure Baryterde und Cumin und Wasser gehen über. Das Cumin, auf ähnliche Weise wie Benzin gereinigt, ist farblos, riecht dem Benzin ähnlich. Im Wasser ist es nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, es kocht constant bei 144° und destillirt unzersetzt über. Ein Atom Cumin besteht aus 18C24H. Das spec. Gew. in Dampfform beträgt 4,12 (gefunden: 3,96); in 1 M. Cumingas ist demnach $4\frac{1}{2}$ M. Kohlengas und 6 M. Wasserstoffgas enthalten.

Eigenschaften, Zusammensetzung,

Verhalten zu Salpetersäure,

479. Mit Salpetersäure giebt es eine vielleicht dem Nitrobenzid analoge Verbindung, die schwerer als Wasser ist, und mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, eine eigenthümliche krystallinische Säure giebt.

Cuminschwefelsäure.

480. Cuminschwefelsäure. Ein Theil Cumin löst sich, wenn man es eine Zeitlang mit 2 Th. rauchender Schwefelsäure stehen läfst, auf, mit Wasser versetzt, giebt die dunkelbraune Lösung eine farblose Flüssigkeit, welche, mit kohlensaurem Baryt in Ueberschufs versetzt, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, glänzende Krystalle von cumin-

schwefelsaurem Baryt giebt, ein anderes Nebenproduct bildet sich dabei nicht. Das Barytsalz ist leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, andere Salze werden dadurch nicht gefällt; bei 100° getrocknet besteht es aus $\dot{Ba}\dddot{S} + 18C22HS2O$.

Cuminol.

481. Cuminol. Setzt man, nachdem die Temperatur des Römisch-Kümmelöls bis 200° gestiegen war, die Destillation fort, so besteht das Uebergegangene nur aus Cuminol; destillirt man es bei Ausschluſs der Luft, so geht es unverändert über; es ist farblos, besitzt den eigenthümlichen Geruch des Oels, schmeckt scharf brennend, kocht bei 220°. Ein Atom desselben besteht aus 20C24H2O und ein Maaſs Cuminolgas aus 5 M. Kohlengas, 6 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, oder aus 1 M. Cumingas und 1 M. Wassergas, spec. Gew. desselben 5,094 (gefunden 5,24).

Cuminsäure. Bildung,

482. Cuminsäure. Bei der gewöhnlichen Temperatur absorbirt das Cuminol den Sauerstoff der Luft, rascher, wenn eine Basis gegenwärtig ist, indem es sich in Cuminsäure umändert; auch durch rauchende Salpetersäure bei Vermeidung von Hitze und durch feuchtes Chlor erhält man Krystalle von Cuminsäure. Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn man auf schmelzendes Kali tropfenweis das Römisch-Kümmelöl fallen läſst; jeder Tropfen wird bei der Berührung mit Kali zuerst roth dann weiſs, Wasserstoff entwickelt sich und das Cymen entweicht unzersetzt. Das Kalisalz löst man in Wasser auf und zur Flüssigkeit setzt man Salpetersäure in geringem Ueberschuſs, wodurch die Säure sich in gelblichen Flocken ausscheidet, welche ausgewaschen und mit Wasser erwärmt wie ein Oel sich auf der Oberfläche desselben ansammelt; von etwa beigemengtem Harz kann man sie durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Sie ist fast gar nicht in kaltem Wasser, nur wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether; beim Verdampfen einer solchen Auflösung bleibt sie in weiſsen, farblosen Tafeln zurück, sie

(Margin: Darstellung, — at "testen erhält man diese Säure"; Eigenschaften. — at "Alkohol reinigen.")

schmeckt sauer und riecht wanzenähnlich, schmilzt bei 92°, kocht jenseits 250°, läfst sich in langen Nadeln sublimiren. Ihr Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + 20C\,22H\,3O$, ihr Barytsalz, bei 100° getrocknet, aus $\dot{B}a + 20C\,22H\,3O$ und die krystallisirte Säure aus 20C 24H 4O; sie ist demnach der Benzoësäure ganz analog zusammengesetzt. Sie hat ungefähr dieselbe Verwandtschaft zu den Basen wie die Benzoësäure, ihre Salze kann man durch directe Verbindung mit den Basen und die schwerlöslichen auch durch doppelte Zersetzung darstellen, das Barytsalz in krystallinischen Blättern, das Silbersalz als käsigen Niederschlag und das Ammoniaksalz als eine krystallinische Masse, welche an der Luft matt wird, das Kalisalz ist zerfliefslich. Den Cuminsäureäther erhält man auf ähnliche Weise wie den Benzoësäureäther, er ist eine farblose Flüssigkeit, riecht nach Aepfeln, kocht bei 240°, und verhält sich überhaupt dem Benzoëäther sehr ähnlich; er besteht aus 4C 10H O + 20C 22H 3O, das spec. Gew. seines Dampfes beträgt 6,583 (gefunden: 6,65), 1 Maafs desselben enthält demnach 6 M. Kohlengas, 8 M. Wasserstoffgas, 1 M. Sauerstoffgas. Mit rauchender Salpetersäure giebt Cuminsäure eine der Benzoësalpetersäure ähnliche Verbindung.

Zusammensetzung. Salze. Cuminsäureäther.

483. Chlorcuminol. Leitet man Chlor zu Cuminol, so entweicht Chlorwasserstoff, und fährt man damit so lange fort als noch etwas Chlor aufgenommen wird, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die, der Destillation unterworfen, sich zersetzt, mit feuchter Luft in Berührung, noch schneller mit Wasser in Chlorwasserstoff und Cuminsäure zerfällt; sie besteht demnach aus 20C 22H 2Cl 2O, ist also dem Chlorbenzoyl (s. oben p. 165 §. 186.) analog zusammengesetzt. Mit wasserfreiem Alkohol giebt sie keinen Aether, auch mit Ammoniak keine Amidverbindung.

Chlorcuminol.

484. Dem Chlor ähnlich verhält sich das Brom. Mit dem Ammoniak und mit rauchender Schwefelsäure scheint es ähnliche Verbindungen zu geben wie das Bittermandelöl.

Bromcuminol.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs sich das Cuminol und die Cuminsäure zum Cumin verhalten, wie die Benzoësäure und das Bittermandelöl zum Benzin. Das Cuminol besteht also aus 1 At. Cumin + 1 At. Ameisensäure weniger 1 At. Wasser (20C 24H 2O = 18C 24H + 2C 2H 3O — 2H 1O) und die an Basen gebundene Cuminsäure aus 1 At. Cumin und 2 At. Kohlensäure, weniger 1 At. Wasser (20C 22H 3O = 18C 24H + 2C 4O — 2H 1O).

Festes Pfeffermünzöl.

485. Das feste Pfeffermünzöl setzt sich beim Erkalten in gut bestimmbaren Krystallen aus dem flüssigen Oele ab, welches man durch Destillation der *Mentha piperita* mit Wasser erhält. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 34° und kocht bei 213°,5. Durch Destillation kann man es reinigen; es besteht aus 20C 40H 2O und hat im gasförmigen Zustande ein spec. Gew. von 5,455 (gefunden 5,62), ein Maafs besteht demnach aus 5 Kohlengas, 10 Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas oder aus 3 M. Menthengas und 1 M. Wassergas.

Zusammensetzung.

Menthen. Darstellung.

486. Menthen. Setzt man in einer tubulirten Retorte zu dem festen Oel wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Mengen, so bilden sich zwei Schichten, durch Destillation scheidet man die obere ab. Destillirt man diese noch einige Male mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man das Menthen klar und durchsichtig und dünnflüssig. Kalium verändert es nicht; in Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich; es kocht bei 163°, und hat ein spec. Gew. von 0,851; es besteht aus 20C 36H. Das spec. Gew. im luftförmigen Zustande ist 4,835 (gefunden 4,95 und 4,935); 1 M. Menthengas besteht also aus 5 M. Kohlengas und 9 M. Wasserstoffgas.

Eigenschaften.

Verhalten zu Schwefelsäure.

Reibt man 1 Th. des festen Pfeffermünzöls mit 2 Th. Schwefelsäure zusammen, so findet keine Einwirkung Statt; erhitzt man aber das Gemenge in einem Wasserbade, so trennt es sich in zwei Schichten, in eine dünn-

flüssige und eine dickflüssige. Behandelt man erstere zu wiederholten Malen mit Schwefelsäure, so besteht sie nur aus reinem Menthen, eine Menthenschwefelsäure bildet sich nicht dabei.

487. Setzt man zum schmelzenden Oel Phosphorchlorid in kleinen Stücken, so lange noch Chlorwasserstoff sich entwickelt, unterwirft die Masse der Destillation und setzt zum Destillat Wasser hinzu, so sondert sich ein ölartiger gelber Körper aus, auf den man wiederholt, wie auf das feste Oel, Phosphorchlorid einwirken läfst. Von allem Wasser befreit, besteht er aus 20C 34H 2Cl. Durch weitere Einwirkung des Chlors auf das Oel erhält man verschiedene nicht krystallisirbare Producte, je nachdem man dasselbe im Sonnenlichte oder im Dunkeln einwirken läfst.

Chlormenthen.

488. Erwärmt man Salpetersäure mit Menthen, so findet eine heftige Einwirkung Statt; nach langer Einwirkung erhält man eine ölartige, in Wasser und Alkohol lösliche Säure, die noch mehr untersucht zu werden verdient.

Menthen und Salpetersäure,

489. Chlor wirkt gleichfalls stark auf Menthen ein, indem Chlorwasserstoff entweicht. Zuletzt erhält man einen ölartigen Körper, welcher aus 20C 25H 11Cl 2O.

und Chlor.

490. Unterwirft man das rohe Cedernöl, welches aus dem virginischen Cedernholz dargestellt wird, der Destillation, so geht bei 282° das Meiste über. Das Destillat besteht aus einer festen und flüssigen Masse; durch Pressen zwischen Leinwand trennt man die flüssige und durch wiederholtes Auflösen der festen in Alkohol, worin die flüssige leichter löslich ist, erhält man die feste rein. Sie ist sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln, die bei 74° schmelzen, bei 282° kocht sie. Sie besteht aus 32C 52H 2O, das spec. Gew. derselben im gasförmigen Zustande beträgt 8,1 (gefunden 8,4), 1 M. des Dampfs besteht demnach aus 8 M. Kohlenstoffgas, 13 M. Wasserstoffgas, $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas, oder aus 1 M. Cedrengas und 1 M. Wassergas.

Cedernöl.

Zusammensetzung.

Cedren.
Darstellung.

491. Cedren. Destillirt man das feste Oel wiederholt mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man eine schwach gelbliche Flüssigkeit von 0,984 spec. Gew., die bei 248° kocht; sie besteht aus 32C 48H, ihr spec. Gew. im gasförmigen Zustande beträgt 7,5 (gefunden 7,9), 1 M. enthält demnach 8M. Kohlenstoffgas, 12M. Wasserstoffgas. Gegen Schwefelsäure und Phosphorchlorid verhält es sich wie das feste Pfeffermünzöl.

Sucht man das flüssige Cedernöl durch wiederholte Destillation, indem man immer die zuerst übergehenden Mengen verwendet, rein zu erhalten, so gewinnt man zuletzt eine Flüssigkeit, die zwischen 264° und 268° kocht, welche die Zusammensetzung des Cedrens hat und demselben in seinen Eigenschaften ähnlich ist.

Helenen.
Darstellung,

492. Helenen. Destilllirt man Helenin, 15C 20H 2O, mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser. Vermittelst rauchender Schwefelsäure und Wasser, durch Entwässern mit Chlorcalcium und wiederholtes Destilliren erhält man eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser, Helenen, die bei 200° kocht, von rauchender Schwefelsäure und rauchender kalter Salpetersäure nicht angegriffen wird; sie besteht aus 15C 16H.

Eigenschaften.

Helenin.
Darstellung,

493. Das Helenin kommt in der Wurzel von Inula Helenium vor und zwar kann man schon mit blofsen Augen Krystalle desselben in den Höhlungen der getrockneten Wurzel entdecken. Mit Alkohol kann man es am bequemsten aus der Wurzel ausziehen, und wenn man einen Ueberschufs des Alkohols durch Destillation entfernt hat, so setzen sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle von Helenin ab, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Sie sind bestimmbar, farblos, leichter als Wasser, unlöslich in letzterem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; bei 72° schmelzen sie

Eigenschaften.

und zwischen 275°—280° kochen sie, wobei sie sich theilweis zersetzen. Kaustische Alkalien sind ohne Wirkung darauf, kalte Salpetersäure und Essigsäure lösen sie unverändert auf; sie bestehen aus 15C 20H 2O.

Helenin-schwefelsäure.

494. Versetzt man Helenin mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man eine schwarze Masse ohne Entwickelung von schweflichter Säure. Nach der gewöhnlichen Methode kann man mit kohlensaurem Baryt ein lösliches Barytsalz erhalten, welches sich aber schon beim Abdampfen zersetzt, indem schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet.

Helenin und Salpetersäure.

495. Läfst man in der Wärme Salpetersäure auf Helenin wirken, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe und ein harzähnlicher rother Körper bildet sich, welcher in Ammoniak leicht sich löst. Vielleicht ist er dem Nitrobenzid analog zusammengesetzt.

Helenin und Chlor.

496. Kalt, selbst bei Unterstützung des Sonnenlichtes, wirkt das Chlor nicht auf Helenin; im Wasserbade erhitzt, bildet sich, indem Chlorwasserstoff entweicht, eine klebrige Masse. Wenn dies nicht mehr Statt findet und man den Rückstand mit Alkohol kocht, so erhält man beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit gelbe Flocken, welche aus 15C 20H 2O 4Cl bestehen. Erhitzt man diese Chlorverbindung mit Kalkerde, so erhält man aufser Chlorwasserstoff eine grofse Quantität Naphtalin in krystallinischen Blättchen $15C\,20H\,2O\,4Cl - 4H\,4Cl - 4H\,2O = 15C\,12H\left(\frac{3\cdot(20C\,16H)}{4}\right)$.

Phenol. Darstellung aus spiroylsaurem Kalk,

497. Phenol. Destillirt man ein Gemenge von Spiroylsäure (Salicylsäure) mit Kalkerde oder auch mit Glaspulver, so zerlegt sich erstere in Kohlensäure und ein fast farbloses Oel, Phenol, welches, wenn die angewandten Substanzen vollkommen trocken waren und die Temperatur niedrig ist, fest wird. Auch wenn man spiroylsaures

Ammoniak der Destillation unterwirft, bildet sich kohlensaures Ammoniak und Phenol.

aus dem Steinkohlenöl. In gröfserer Menge kann man das Phenol sich verschaffen, wenn man das rectificirte Oel aus den Destillationsproducten der Steinkohlen, welches zwischen 150° bis 200° kocht, mit einer gesättigten Kalilösung versetzt und noch etwas gepulvertes Kali hinzufügt; das Oel erstarrt zu einer weichen, teigartigen, krystallinischen Masse. Setzt man zu dieser Wasser hinzu, so erhält man eine ölartige und wässerige Flüssigkeit. Trennt man diese von ersterer, sättigt sie mit Salzsäure, so scheidet sich ein ölartiger Körper aus und wenn man von diesem denjenigen Theil nimmt, welcher zwischen 187°—188° kocht, und ihn einer niedrigen Temperatur aussetzt, so wird er fest. Erkaltet man ihn ganz langsam, so erhält man isolirte Krystalle, Phenol, von denen man die Flüssigkeit abtröpfeln lassen kann; sie sind farblos, nadel-

Eigenschaften, förmig, schmelzen bei +35°, kochen zwischen 187° —188°, ihr spec. Gew. ist 1,065, der Luft ausgesetzt zerfliefsen sie sogleich, die kleinste Quantität Feuchtigkeit scheint hinreichend sie aufzulösen. Das Phenol löst sich wenig in Wasser, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs, einige Tropfen dieser Flüssigkeiten verhindern die Krystallisation desselben; es löst Schwefel und Jod auf, coagulirt das Eiweifs und wird von Essigsäure

Zusammensetzung, sehr leicht aufgelöst. Es besteht aus 12C12H2O und hat sich also aus der Spiroylsäure, 14C12H6O, gebildet, indem 2 At. Kohlensäure ausgeschieden wurden (12C12H2O = 14C12H6H — 2C4O). Mit Kali, Natron, Ba-

Salze. ryterde und Bleioxyd kann man es verbinden, nicht mit dem Ammoniak, mit Kali zu einem weifsen, in Wasser und in Alkohol löslichen, in Nadeln krystallisirenden Salze, welches sich auch unter Wasserstoffentwickelung bildet, wenn man Kalium auf das Phenol wirken läfst, unstreitig indem, wie beim Alkohol, ein Atom Wasser desselben zersetzt wird.

498.

498. **Phenolschwefelsäure.** Giefst man Schwefelsäure auf Phenol, so lösen sich ohne Färbung diese Körper in jedem Verhältnifs auf. Beim Ueberschufs von Schwefelsäure scheidet aus dieser Flüssigkeit Wasser kein Phenol mehr aus, dieses hat sich also vollständig mit der Schwefelsäure verbunden. Nach der gewöhnlichen Methode stellt man das Barytsalz dar, welches durch Abdampfen seiner Auflösung als krystallinische Masse erhalten und durch Auflösen in Alkohol gereinigt wird. Aus dem Barytsalz erhält man die Säure und zwar durch Verdampfen im luftleeren Raum als syrupsdicke Flüssigkeit. Das Barytsalz, bei 100° im luftleeren Raume getrocknet, besteht aus $\dot{B}a + 12C12H2O2S6O$, das krystallisirte enthält 3 At. Wasser, wird das Salz stärker erhitzt, so erhält man Phenol.

Phenolschwefelsäure.

499. **Chlorphenolsäure** (Chlorphenissäure). Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf das Phenol erhält man drei neue Säuren, wovon man die beiden Chlorverbindungen am besten aus dem Steinkohlenöl selbst darstellt, indem man durch das Oel, welches zwischen 170°—190° kocht, Chlor leitet, bis die Masse fest wird; diese unterwirft man darauf der Destillation. Von dem übergegangenen Oel verwirft man die ersten und letzten Mengen und leitet in das Uebrige so lange Chlor hinein, bis man eine krystallinische teigige Masse erhält, die durch Pressen zwischen Fliefspapier vom anhängenden Oel gereinigt wird. Man kocht sie darauf mit verdünntem Ammoniak und aus der filtrirten Auflösung krystallisirt das wenig lösliche Ammoniaksalz heraus; dieses löst man wieder in Wasser und zerlegt es mit Salzsäure; die ausgeschiedene Chlorphenolsäure erhält man durch Destillation rein und weifs in seidenglänzenden Nadeln. Sie ist kaum in Wasser, in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 44°, kocht bei 250° und destillirt unverändert über, sie hat einen sehr durchdringenden characteristischen Geruch. Das Kalksalz ist gallertartig und weifs, das Barytsalz krystallinisch, wenn es sich in einer heifsen Lösung

Chlorphenolsäure.

Darstellung.

Eigenschaften.

Salze.

bildet; bei 100° getrocknet, besteht es aus $\dot{B}a + 12C$ 4H6ClO und die krystallisirte Chlorphenolsäure aus 12C6H6Cl2O.

Das Oel, welches in der krystallinisch teigigen Masse eingemengt ist, enthält die andere Chlorverbindung (Chlorphenessäure), die von der Chlorphenolsäure durch in Wasser gelöstes kohlensaures Natron getrennt wird, welches sie nicht zerlegt, während das chlorphenolsaure Natron sich in Wasser auflöst. Mit Ammoniak verbindet sie sich, sie besteht wahrscheinlich aus 12C8H4Cl2O. Leitet man Chlor zu diesem Körper, so ändert er sich in die vorhergehende Verbindung um.

Bei der Einwirkung des Clors auf den Indigo bildet sich gleichfalls Chlorphenolsäure und noch eine andere ähnliche Säure, welche im krystallisirten Zustande aus 12C2H10Cl 2O und deren Silbersalz aus $\dot{A}g + 12C$ 10Cl1O besteht, die also durch weitere Einwirkung des Chlors auf die Chlorphenolsäure sich gebildet hat. Da man diese Säuren auf diesem Wege zuerst dargestellt hat, so wird jene auch Chlorindoptensäure, diese gechlorte Chlorindoptensäure genannt.

Bromphenolsäure.

500. B r o m p h e n o l s ä u r e (Bromphenissäure). Setzt man Brom zum Phenol hinzu, so entwickelt sich Bromwasserstoff in grofser Menge; zuletzt unterstützt man die Einwirkung durch Wärme; beim Erkalten erhält man eine braune Masse, die man mit verdünntem Ammoniak kocht, die filtrirte Auflösung des Ammoniaksalzes fällt man mit Salzsäure und die ausgeschiedene Bromphenolsäure reinigt man durch Abwaschen und Destillation. Sie ist farblos und krystallisirt in Nadeln; sie ist etwas weniger in Alkohol und Aether löslich als die Chlorverbindung und destillirt unverändert über. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln; es fällt die Lösungen verschiedener Metallsalze; aus einer concentrirten Lösung erhält man das Kalk- und Barytsalz in Nadeln krystallisirt. Die krystallisirte Bromphenolsäure besteht aus 12C6H6Br2O.

Phenolsalpetersäure. Darstellung.

501. P h e n o l s a l p e t e r s ä u r e (Nitrophenessäure). Auf 10 Th. Steinkohlenöl, welches zwischen 160°—190° kocht, giefst man allmählig 12 Theile Salpetersäure. Man mufs eine

sehr grofse Schaale nehmen, denn es findet eine heftige Einwirkung Statt. Wenn diese aufgehört hat, entfernt man durch Wasser die freie Salpetersäure, kocht den Rückstand mit verdünntem Ammoniak und filtrirt rasch; aus der Flüssigkeit sondert sich eine braune feste Masse ab, die man mit kaltem Wasser abwäscht. Von 10 Th. Oel kann man bis gegen 4 Th. dieses Salzes erhalten. Das Ammoniaksalz löst man in kochendem Wasser, versetzt die Auflösung mit Salpetersäure und die beim Erkalten derselben sich ausscheidende krystallinische Säure reinigt man durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren.

Eigenschaften. Die Krystalle sind bestimmbar, von gelblicher Farbe, geruchlos, schmelzen bei 104°, kleine Mengen kann man destilliren, gröfsere werden zersetzt mit schwacher Detonation. Sie ist fast unlöslich in kaltem, wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Gewöhnliche Schwefelsäure löst sie unverändert auf, Nordhäuser zersetzt sie. Chlor wirkt nicht darauf ein, Brom bildet mit ihr eine noch zu untersuchende Verbindung.

Zusammensetzung. Die Säure besteht aus 12C 8H 4N 10O (=12C 12H 2O + 4N 10O — 4H 2O). Das bei 100° getrocknete Kalisalz besteht aus $\dot{K}$ + 12C 6H 4N 9O; analog zusammengesetzt wurde auch das Barytsalz gefunden.

Salze derselben. Die Salze erhält man durch directe Verbindung der Basis mit der Säure; sie sind fast alle löslich in Wasser und krystallisirbar, gelb oder orangefarben, ihre Auflösungen färben die Gewebe intensiv gelb, stark erhitzt detoniren sie schwach. Das Baryt- und Kalisalz kann man in bestimmbaren Krystallen erhalten, die anderen in krystallinischen Nadeln, das Kalisalz enthält 1 At., das Barytsalz, dessen Krystalle ausgezeichnet schön sind, 5 At. Wasser. Das Kali- und Ammoniaksalz sind in Wasser sehr wenig löslich.

Pikrinsalpetersäure entsteht durch Verbindung der Salpeter

502. Kocht man die Phenolsalpetersäure mit Salpetersäure, so ändert sie sich in Pikrinsalpetersäure um (s. I. Bd. 2. Abthlg. p. 195. §. 251), die man auch als Nebenproduct bei der Darstellung der Phenolsalpeter-

säure mit der Phenolsalpetersäure.

säure erhalten kann, wenn man die Mutterlauge von der Krystallisation des phenolsalpetersauren Ammoniaks mit Salpetersäure zersetzt und den Niedeıschlag mit Salpetersäure kocht; bei der weitern Reinigung verfährt man wie bei der Phenolsalpetersäure.

Ueber das Phenol und dessen Kohlenwasserstoff im Allgemeinen.

503. In seinen Verbindungen mit Basen, Schwefelsäure und in seinem Verhalten gegen Chlor und Brom ist das Phenol dem Alkohol ähnlich. Die salpetersaure Verbindung dagegen besteht aus $12C6H4O2N + \dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$; diese ist demnach dadurch entstanden, dafs der Kohlenwasserstoff des Phenols, 12C8H, sich mit der Salpetersäure zu einer der benzinschwefelsauren analogen Verbindung vereinigt hat, und die Pikrinsalpetersäure bildet sich, indem an diese Atomengruppe sich noch 1 Atom Salpetersäure anlegt und 1 At. Wasser austritt. Die Pikrinsalpetersäure gehört also offenbar zur Gruppe dieses Kohlenwasserstoffs, und wo diese Säure sich bildet, mufs man versuchen, ob sich der Kohlenwasserstoff in den Substanzen, woraus sie entsteht, nachweisen lasse. So ist es von Wichtigkeit, ihn bei den Substanzen, die durch Zersetzung des Indigos und des Salicins entstehen, aufzusuchen, besonders da zwischen der Spiroylsäure und diesen Substanzen noch manche verbindende Körper stehen. So verwandelt sich die Spiroylsäure, mit rauchender Salpetersäure übergossen, in eine gelbe harzartige Masse, wäscht man diese zuerst mit kaltem Wasser aus und löst sie nachher in kochendem, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung dünne gelbe Nadeln ab, welche Indigsäure sind, die durch Verbindung von 1 At. Spiroylsäure mit 1 At. Salpetersäure entstanden sind: 14C10H2N10O (Indigsäure) = 14C12H6O (Spiroylsäure) + 2N5O − 2H1O. Dieselbe Säure wie die Pikrinsalpetersäure erhält man durch Behandeln des Indigs mit Salpetersäure. Auch in einer starken Basis, dem Anilin, die durch Destillation von Indigo mit Kali erhalten wird, ist man durch die Zusammensetzung veranlafst, den Kohlenwasserstoff des Phenols anzunehmen. Sie besteht aus 12C14H2N, also aus 1 At. des Kohlenwasser-

stoffs und 1 At. Ammoniak. Dieselbe Basis kommt mit dem Phenol im rectificirten Steinkohlenöl vor.

Betrachtet man die Spiroylsäure als aus Kohlensäure und Phenol bestehend, worauf die früher angegebene Zerlegung der beiden Substanzen führt (s. p. 389. §. 497), so besteht die Spiräasäure aus 1 At. Phenol und 1 At. Ameisensäure weniger 1 At. Wasser, 14C12H4O (Spiräasäure) = 12C12H2O + 2C2H3O — 2H1O. (S. oben p. 185. §. 205.)

Cumarin. Vorkommen.

504. Cumarin. In den *Tonkabohnen* kommt das Cumarin in kleinen Krystallen vor und in sehr geringer Menge in den Blumen von *Melilotus officinalis*. Das Cumarin zieht man aus den Tonkabohnen, welche man in kleine Scheiben zerschneidet, mit Alkohol von 0,85 aus. Die Flüssigkeit verdampft man bis zur Syrupsconsistenz und beim Erkalten sondert sich das Cumarin in kleinen gelben Prismen aus, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Es ist farblos, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich in kochendem, bei 15° schmilzt es, bei 270° kocht es. Es löst sich ohne Veränderung in verdünnten Säuren auf, durch concentrirte Schwefelsäure wird es verkohlt, von einer Kalilösung wird es unzersetzt aufgenommen, indem es sich mit dem Kali zu verbinden scheint, es besteht aus 18C14H4O. Chlor und Brom wirken darauf ein, indem sie weifse krystallinische Verbindungen bilden; Jod, in Alkohol gelöst, ändert es in eine grüne krystallisirte Substanz um.

Eigenschaften.

Cumarsäure. Darstellung.

505. Cumarsäure. Kocht man Cumarin mit einer concentrirten Kalilösung, so entwickelt sich Wasserstoff, löst man das Product in Wasser auf und versetzt die Flüssigkeit mit einer Säure, so sondert sich die Cumarsäure in durchsichtigen Blättchen aus, sie löst sich in kochendem Wasser auf und krystallisirt daraus beim Erkalten. Die Krystalle bestehen aus 18C16H6O und das Silbersalz aus Åg + 18C14H5O. Das Cumarin hat folglich 1 At. Sauerstoff aufgenommen.

Eigenschaften.

Spiroylsäure.

506. Spiroylsäure. Trägt man nach und nach Cumarin in schmelzendes Kalihydrat, so entwickelt sich zuerst reines Wasserstoffgas und nachher ein brennbares Gas von aromatischem Geruch. Wenn die Masse sich entfärbt hat und erkaltet ist, löst man sie in Wasser auf und versetzt sie mit Salzsäure; man erhält dann kleine krystallinische Nadeln, welche aus 14C 12H 6O bestehen und Spiroylsäure (Salicylsäure) sind (s. oben p. 186. §. 207).

Nitrocumarid.

507. Nitrocumarid. Trägt man Cumarin in der Kälte in rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich ohne Gasentwickelung gleich darin auf. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich eine flockige weifse Masse aus, welche in kochendem Alkohol löslich ist und beim Erkalten in kleinen weifsen Nadeln herauskrystallisirt, sie besteht aus 18C 12H 8O 2N (= 18C 14H 4O + 2N 5O — 2HO).

Kocht man das Cumarin so lange mit Salpetersäure, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, so setzt die gehörig abgedampfte Flüssigkeit, nachdem man sie mit Wasser vermischt hat, gelblich krystallinische Blätter ab, welche Pikrinsalpetersäure sind.

Cumarin und Antimonsuperchlorid.

508. Erhitzt man Cumarin mit einer Auflösung von Antimonsuperchlorid in Chlorwasserstoffsäure, so sondert sich eine krystallinische gelbliche Substanz aus, welche vielleicht eine Verbindung von Antimonsuperchlorid mit Chlorcumarin ist.

Anisöl, Fenchelöl, Sternanisöl.

509. Das Anisöl, Fenchelöl und Sternanisöl enthalten neben einem flüssigen Körper eine feste Substanz, welche bei einer niedrigen Temperatur krystallinisch sich ausscheidet und in diesen drei Oelen dieselbe ist. Das Anisöl enthält mehr als $\frac{4}{5}$ davon; durch Auspressen zwischen Löschpapier, wiederholtes Auflösen in Alkohol und Herauskrystallisiren erhält man sie rein, farblos und in grofsen dünnen Blättern krystallisirt. Sie ist fast so schwer als Wasser, riecht schwächer wie Anisöl, schmilzt bei + 18° und kocht constant bei 222°, wobei sie eine geringe Veränderung erleidet, sie besteht aus 20C 24H 2O. Der Luft längere Zeit im festen Zustande ausgesezt er-

leidet sie keine Veränderung, im flüssigen verharzt sie erst nach langer Zeit.

Anisoïn.

510. Anisoïn. Setzt man 3 Theile Schwefelsäure zu 2 Theilen festen Oels, so ändert es sich in einen harzähnlichen Körper um, aus welchem man durch Waschen mit Wasser und Destillation das Anisoïn in geringer Menge rein erhält. Es schmilzt bei 100°, ist schwerer als Wasser, unlöslich in diesem, schwer löslich in Alkohol, löslicher in Aether. Aus letzterer Auflösung setzt es sich in kleinen krystallinischen Nadeln ab. Auch Phosphorsäure, Zinnchlorid und Antimonchlorür bewirken die Bildung dieser Verbindung; sie besteht aus 20C 24H 2O, ist also mit dem festen Anisöl gleich zusammengesetzt.

Bromanisol.

511. Bromanisol. Setzt man allmählig Brom zum festen Oel, so findet eine starke Erwärmung Statt und Bromwasserstoff entwickelt sich; löst man den Rückstand in kochendem Aether auf, so erhält man beim Erkalten der Lösung Krystalle, die man durch Auspressen zwischen Löschpapier von beigemengtem Oel trennt und von Neuem vermittelst Aether krystallisiren läfst. Sie bestehen aus 20C 18H 2O 6Br. Bis etwas über 100° erhitzt, fangen sie an sich zu zersetzen.

Verhalten des Anisöls zu Chlor

512. Chlor wirkt auf das Oel noch stärker ein, indem Chlorwasserstoff entweicht, und je länger die Einwirkung des Chlors dauert, um so reicher wird der Rückstand an Chlor. Doch ist es bisher noch nicht gelungen, aus den Producten, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation rein zu erhalten sind, bestimmte Verbindungen darzustellen.

und Chlorwasserstoff.

Chlorwasserstoff wird vom Anisöl absorbirt, die Verbindung besteht aus 20C 24H 2O + 2H 2Cl.

Anissäure. Darstellung.

513. Anissäure. Läfst man Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf Anisöl einwirken, zuletzt mit Unterstützung von Wärme, so erhält man eine gelbe harzartige Substanz und aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich die Anissäure in schönen Nadeln aus, durch Abwaschen und

Eigenschaften, Sublimation erhält man sie farblos und rein. Sie ist wenig in kaltem, mehr in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, erhitzt, verflüchtigt sie sich, ohne sich zu zersetzen, mit Alkalien und Erden bildet sie in Wasser lösliche, krystallisirbare Salze, mit

Salze, Bleioxyd, Silberoxyd und mehreren anderen Metalloxyden schwerlösliche, krystallinische, welche aus einer heifsen Auflösung beim Erhalten in Schuppen sich aussondern. Das Ammoniaksalz giebt im luftleeren Raum bei 100° wie das benzoësaure sein Ammoniak ab. Das Silbersalz, bei 120° getrocknet, besteht aus $\dot{A}g + 16C\ 12H\ 5O$, das Bleisalz hält bei dieser Temperatur 1 At. Wasser zurück und besteht aus $\dot{P}b + 16C\ 14H\ 6O$.

Zusammensetzung. Die krystallisirte Säure besteht aus $16C\ 14H\ 6O$ und der Aether, den man auf ähnliche Weise wie den Benzoëäther erhält, aus $4C\ 10H\ 1O + 16C\ 12H\ 5O$.

Anissalpetersäure. 514. Anissalpetersäure. Versetzt man das feste Anisöl mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so findet eine heftige Einwirkung Statt, zuletzt unterstützt man diese durch Wärme, bis alles aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit versetzt man mit Wasser, wodurch die Anissalpetersäure ausgeschieden wird, die man mit Wasser auswäscht, mit Ammoniak verbindet, und aus der Auflösung des krystallisirten Ammoniaksalzes scheidet man

Eigenschaften, sie durch Zusatz einer Säure aus. Sie ist sehr schwer in Wasser löslich, in Alkohol und Aether löslicher, aus der alkoholischen Auflösung sondert sie sich beim Erkalten krystallinisch aus. Erhitzt, schmilzt sie bei 185°, stärker erhitzt, zersetzt sie sich, und wenn man das Rohr, worin man sie zersetzt, kurz über der Stelle, wo sie liegt, bis zum Rothglühen erhitzt, unter Ver-

Salze. puffen. Mit den Alkalien bildet sie in Wasser leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwer lösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Das Silbersalz, bei 120° getrocknet, besteht aus $\dot{A}g + 16C\ 10H\ 2N\ 9O$ und die krystallisirte Säure aus $16C\ 12H\ 2N\ 10O$, sie ist also der Benzoësalpetersäure analog zu-

sammengesetzt. Anissalpetersäureäther ist ein fester krystallisirter Körper, den man auf ähnliche Weise erhält, wie den Benzoësalpetersäureäther.

Einwirkung der Salpetersäure auf Anissalpetersäure.

515. Kocht man diese Säure noch eine Zeitlang mit Salpetersäure, so erhält man beim Erkalten der Auflösung eine neue Säure in kleinen Prismen, welche man durch Waschen mit Wasser und Auflösen in Alkohol, woraus sie beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln krystallisirt, reinigt. In Wasser ist sie fast unlöslich, in heifsem Aether und Alkohol leichter löslich; sie schmilzt bei 172° — 180°, kleine Mengen davon lassen sich unzersetzt sublimiren. Chlor und Brom äufsern keine Wirkung darauf. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Säure aus 16C 10H 4N 14O besteht, also dadurch entstanden ist, dafs 2 At. Salpetersäure sich mit 1 At. Anissäure verbunden haben und 2 At. Wasser ausgetreten sind. Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, die zu Kugeln zusammengruppirt sind, die Auflösung desselben giebt mit denen der alkalischen Erden krystallinische Niederschläge.

Chloranis säure.

516. Chloranissäure. Leitet man über Anissäure Chlor, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und man erhält eine neue Säure, die man durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren daraus rein erhält, sie ist farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 180° und sublimirt in bestimmbaren nadelförmigen Krystallen. Das Baryt-, Strontian- und Kalksalz sind krystallinisch. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Säure aus 16C 12H 2Cl 6O besteht.

Bromanissäure.

217. Bromanissäure. Brom verhält sich ganz ähnlich wie Chlor gegen die Anissäure; auch hat die Bromanissäure und ihre Salze dieselben Eigenschaften wie Chloranissäure und ihre Salze. Sie schmilzt bei 205°. Wenn man auf dieselbe Weise Brom und Chlor auf Anissalpetersäure wirken läfst, so erhält man zwei neue Säuren, welche in ihren Eigenschaften einander so wie den vorhergehenden ähnlich sind. Die Bromanissalpetersäure schmilzt bei 175°—180°, die Chloranissalpetersäure bei 170°; beide sind sublimir-

Chlor- und Bromanissalpetersäure.

bar. Im krystallisirten Zustande besteht erstere wahrscheinlich aus 16C 10H 2Br 2N 10O, letztere aus 16C 10H 2Cl 2N 10O.

Anisöl und rauchende Salpetersäure (Nitranisid).

518. Läfst man rauchende Salpetersäure auf das feste Anisöl wirken, so erhält man bisweilen eine gelbe harzartige Substanz, die bei 100° schmilzt, der Destillation unterworfen, sich zerlegt, mit einer concentrirten Kalilösung gekocht, Ammoniak entwickelt, indem eine schwarze Säure mit dem Kali sich verbindet. Die gelbe harzartige Substanz ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und daher schwer rein zu erhalten. Vielleicht besteht sie aus 20C 20H 4N 10O.

Anisol.

519. Anisol. Unterwirft man ein Gemenge von Kalkhydrat und Anissäure der Destillation, so erhält man eine farblose Flüssigkeit von angenehmen aromatischem Geruch, die jenseits 150° kocht, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Mit Brom und Jod giebt sie krystallisirte flüchtige Verbindungen, auch mit Salpetersäure bildet sie ein krystallisirtes Product und mit Nordhäuser Schwefelsäure eine eigenthümliche Säure.

Fenchelöl.

520. Das Oel des bittern Fenchel besteht aus einer flüchtigen und einer weniger flüchtigen Substanz. Diese ist identisch mit dem festen Anisöl, jene zeichnet sich besonders dadurch aus, dafs, wenn man Stickstoffoxyd hineinleitet und, nachdem sie sich getrübt hat, Alkohol von 0,8 hinzusetzt, eine weifse, seidenglänzende Substanz sich ausscheidet, welche in Alkohol nur wenig, in Aether mehr löslich ist; sie besteht aus 15C 24H 4N 4O, also aus einer Verbindung von Stickstoffoxyd mit einem dem Terpenthinöl isomeren Kohlenwasserstoff, welcher auch den flüchtigen Bestandtheil des Oeles ausmacht, soweit man aus der Untersuchung desselben, der nicht vollständig zu reinigen war, schliefsen darf.

Esdragonöl.

521. Das Esdragonöl erhält man durch Destillation von Esdragonblättern (*Artemisia Dracunculus*) mit Wasser. Auch aus dem käuflichen Oele kann man leicht

reines erhalten: man unterwirft das Oel der Destillation, der gröfste Theil geht bei 206° über, diesen unterwirft man so lange der Rectification, bis der Kochpunkt des Oels constant ist; es ist farblos, schmeckt und riecht wie das rohe Oel, hat ein spec. Gew. von 0,945, ist in allen Verhältnissen in Aether und in einem gleichen Maafs heifsen Alkohol löslich. An der Luft verändert es sich nicht, eben so wenig durch Einwirkung von Kali. Es ist wie das Anisöl zusammengesetzt. Behandelt man dieses Oel auf ähnliche Weise wie das Anisöl, so erhält man Anissäure und Anissalpetersäure.

Esdragonsäure = Anissäure.

522. Eine Zeitlang hielt man die Säuren aus dem Esdragonöl und Anisöl für verschieden, es scheint aber keinem Zweifel unterworfen zu sein, dafs sie identisch sind, was, wie zu erwarten steht, durch neuere Untersuchungen aufser allen Zweifel gesetzt werden wird.

Gruppe des Naphtalins und Paranaphtalins.

Naphtalin. Bildung,

523. Naphtalin. Fast aus allen vegetabilischen und animalischen Substanzen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, kann man, wenn man sie einer sehr hohen Temperatur aussetzt, Naphtalin erhalten. Unterwirft man diese auf gewöhnliche Weise der Destillation bei einer langsam steigenden Hitze, so bleibt, wie ich nachher weitläufiger anführen werde, Kohle zurück, eine wässerige und ölartige Flüssigkeit verdichtet sich in der Vorlage, und verschiedene Gasarten entwickeln sich; Naphtalin bildet sich nicht dabei. Läfst man aber die ölartige Flüssigkeit durch ein stark glühendes eisernes Rohr, am besten durch einen Flintenlauf und die durch die Zerlegung bei dieser hohen Temperatur gebildeten Verbindungen darauf durch ein kaltes Rohr streichen, so setzen sich in diesem schöne Krystalle von Naphtalin an. Im Holztheer, im Steinkohlentheer und im thierischen Theer ist daher gewöhnlich kein Naphtalin enthalten; doch kann man die Destillation,

so leiten, dafs sie Naphtalin enthalten, wenn man nämlich die Retorte so tief in's Feuer hineinlegt, dafs ein Theil des Halses derselben bis zum Weifsglühen erhitzt wird, so dafs also die Verbindungen, welche aus den in der Retorte befindlichen Substanzen sich entwickeln, bei ihrem Durchgange durch den Hals ebenso zerlegt werden, wie in einem stark erhitzten Rohre. Im Steinkohlentheer, welchen man bei der Darstellung des Leuchtgases gewinnt, ist Naphtalin enthalten, weil die aus den Steinkohlen durch Destillation entwickelten Verbindungen zuweilen mit einem Theil des Destillationsapparates, welcher bis zu der zur Naphtalinbildung nöthigen Temperatur erhitzt worden ist, in Berührung kommen. Aus derselben Ursache bildet sich Naphtalin bei der Kienrufsdarstellung, ja es kann bei jedem unvollkommenen Verbrennungsprocesse gebildet werden. Aus dem Kienrufs kann man, indem man ihn in einer Retorte erhitzt, das darin enthaltene Naphtalin ausscheiden. Am leichtesten erhält man es, wenn man Steinkohlentheer einer langsamen Destillation unterwirft; am Ende derselben sublimirt es als eine krystallinische Masse. In gröfserer Menge erhält man es jedoch, wenn man Steinkohlentheer der Destillation unterwirft und das Product derselben oder das käufliche Steinkohlenöl destillirt und bei 200° die Destillation abbricht; der Rückstand erstarrt zu einer festen krystallinischen Masse, die man zerstöfst, mit kaltem Alkohol abwäscht und dann in kochendem Alkohol auflöst; aus der erkalteten Auflösung erhält man das Naphtalin rein in farblosen Krystallen.

Darstellung desselben.

Naphtalin bildet sich aufserdem noch, wenn ein entwässertes benzoësaures Salz, zum Beispiel benzoësaure Kalkerde, $\acute{C}a + 14C\,10H\,3O$, einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird. Die Verwandtschaft der Kalkerde zur Kohlensäure bewirkt, dafs der Sauerstoff der Säure sich mit einem Theil Kohlenstoffgas derselben verbindet, und der übrige Kohlenstoff vereinigt sich mit dem Wasserstoff zu Naphthalin welches übergeht: $14C\,10H\,3O = 1\frac{1}{2}C$

Naphtalin bildet sich auch bei Zersetzung der Benzoësäure.

3O und $12\frac{1}{2}$C 10H ($12\frac{1}{2}$C : 10H :: 5C : 4H) bei der Destillation der benzoësauren Kalkerde erhält man es zugleich mit Carbobenzid (s. ob. p. 154). Diese Darstellung ist ein klarer Beweis, dafs Naphtalin durch Zersetzung bei einer erhöhten Temperatur gebildet werden kann.

Eigenschaften.

Das Naphtalin schmilzt bei 79°, kocht bei 212°, zeichnet sich durch einen eigenthümlichen Geruch aus, welcher dem des Flieders am ähnlichsten ist; im Wasser ist es unlöslich, in heifsem Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol dagegen nur sehr wenig.

Zusammensetzung des Naphtalins.

Aus dem Verhältnifs, wie es sich mit Chlor und Salpetersäure verbindet, folgt, dafs 1 At. Naphtalin aus 20C 16H bestehe, das spec. Gew. des Naphtalingases beträgt 4,427; in 1 M. Maafs desselben ist demnach 5 M. Kohlengas und 4 M. Wasserstoffgas enthalten; so dafs also wie beim Benzin, Alkohol und vielen andern Körpern dieser Art, in einem Maafs nur $\frac{1}{4}$ so viel Atome enthalten sind als in 1 Maafs Sauerstoff.

Chlor und Naphtalin.

524. Man kann durch die Einwirkung des Chlors und des Broms auf das Naphtalin, und durch die Behandlung der dadurch erhaltenen Substanzen, eine grofse Anzahl von Verbindungen darstellen, welche ich wegen der Mannigfaltigkeit der Bildungen und Zersetzungen anführen werde. Das Chlor verbindet sich direct in zwei Verhältnissen mit dem Naphtalin. Die Verbindung, welche auf 1 M. Naphtalingas 1 M. Chlorgas enthält, kann man Naphtalinchlorür, die, welche 2 M. Chlorgas enthält, Naphtalinchlorid nennen; beide zersetzen sich durch Erwärmung, indem Chlorwasserstoffsäure austritt, und liefern dadurch zwei neue Verbindungen. Vielleicht giebt es noch zwei andere: in der einen derselben sind mit 1 M. Naphtalingas 4 M., in der anderen 6 M. Chlorgas verbunden. Die erstere kann man Naphtalinhyperchlorür, und die zweite Naphtalinhyperchlorid nennen; von diesen kennt man bisher nur Verbindungen, welche entstehen,

wenn ein Theil des Chlors mit Wasserstoff als Chlorwasserstoffsäure sich daraus ausgeschieden hat.

Naphtalinchlorür.

525. Naphtalinchlorür, 20C16H4Cl. Man erhält diese Verbindung, wenn man so lange zu Naphtalin Chlor leitet, bis aus dem ölartigen Körper, welcher sich gebildet hatte, eine feste Substanz, Naphtalinchlorid, sich absetzt. Die Flüssigkeit, das Naphtalinchlorür, sucht man durch Auflösen in Aether, und durch theilweises Verdampfen und Erkalten vom Naphtalinchlorid, welches wenig im Aether löslich ist, und vom Naphtalin zu trennen. Es ist ein ölartiger, gelblich gefärbter Körper, welcher im Alkohol und in allen Verhältnissen im Aether löslich ist.

Naphtalidchlorür.

526. Naphtalidchlorür, 20C14H2Cl(=20C16H4Cl—2H2Cl). Destillirt man Naphtalinchlorür zu wiederholten Malen, so entwickelt sich bei jeder Destillation Chlorwasserstoffsäure wie beim Chlorbenzin. Destillirt man es über Kali, so bildet sich Chlorkalium und Wasser, und eine klare farblose Flüssigkeit, Naphtalidchlorür, welche, ohne zersetzt zu werden, sich destilliren läfst, geht über; sie wird gebildet, indem die Hälfte des Chlors mit der nöthigen Menge Wasserstoff sich verbindet und als Chlorwasserstoff aus der Verbindung austritt.

Naphtalinchlorid.

527. Naphtalinchlorid, 20C16H8Cl. Leitet man zu Naphtalin so lange Chlor, als noch etwas aufgenommen wird, und erhitzt das Naphtalin und Naphtalinchlorür nur sehr schwach, und zwar so, dafs stets eine flüssige Oberfläche vorhanden ist, worauf das Chlor einwirken kann, so bildet sich Naphtalinchlorid, welches man, nachdem man zuerst mit Aether das beigemengte Naphtalinchlorür davon getrennt hat, heifs in Aether auflöst, und dann aus der Auflösung krystallisiren läfst. Es ist weifs und pulverförmig, sehr wenig in Alkohol löslich, schmilzt bei 160°.

Naphtalidchlorid.

528. Naphtalidchlorid, 20C12H4Cl(=20C16H8Cl—4H4Cl). Destillirt man Naphtalinchlorid, so ent-

wickelt sich Chlorwasserstoffsäure, und ein ölartiger Körper, welcher beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, geht über; destillirt man diesen noch einmal, preſst die erhaltenen Krystalle zwischen Löschpapier, löst sie in Alkohol auf und läſst die Auflösung in einem erkaltenden Gemisch krystallisiren, so erhält man die Verbindung rein und in gut bestimmbaren Krystallen. Sie schmilzt bei 44°, und läſst sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren. Salpetersäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf; eben so wenig Kali, selbst wenn die Auflösung sehr concentrirt ist. Die Verbindung hat sich auf ähnliche Weise wie das Naphtalidchlorür gebildet. Von dieser Verbindung scheint durch ihre physikalischen Eigenschaften ein Körper, welcher ganz dieselbe Zusammensetzung hat, verschieden zu sein, den man erhält, wenn man Naphtalinchlorid mit einer Auflösung von Kali in Alkohol kocht; die wesentliche Verschiedenheit besteht im Schmelzpunkt, welcher bei dieser Verbindung bei 18—20° eintritt.

Naphtalidsesquichlorid.

529. Naphtalidsesquichlorid, 20C 10H 6Cl (=20C 16H 12Cl — 6H 6Cl). Läſst man auf Naphtalinchlorür bei einer Temperatur von ungefähr 140° concentrirte Schwefelsäure einwirken, so sondert sich auf der Oberfläche der braunen Flüssigkeit, die eine eigenthümliche Säure aufgelöst enthält, ein klarer, ölartiger Körper aus, der beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Er ist unlöslich im Wasser, leicht löslich in Weingeist, aus welchem er in biegsamen Nadeln, die geschmack- und geruchlos sind, herauskrystallisirt; sie schmelzen bei 74°, die Flüssigkeit kocht bei 200° und destillirt unverändert über; von einer alkoholischen Kaliauflösung werden sie gelöst, ohne Veränderung zu erleiden; sie bestehen aus 20C 10H 6Cl.

Naphtalidhyperchlorür.

530. Naphtalidhyperchlorür, 20C 8H 8Cl (=20C 16H 16Cl — 8H 8Cl). Wenn man über Naphtalin oder über die vier zuerst angeführten Verbindungen so lange Chlor leitet, als noch eine Einwirkung Statt findet, indem man

die Temperatur bis zum Kochpunkt der gebildeten Verbindungen steigert, so findet dabei fortwährend eine Entwickelung von Chlorwasserstoff Statt. Man unterbricht die Zuleitung, wenn die flüssige Masse, nachdem man sie etwas hat erkalten lassen, sogleich erstarrt, löst sie in kochendem Alkohol auf, und läfst sie herauskrystallisiren; dieses wiederholt man mehrere Male. Die Verbindung ist weifs, geruch- und geschmacklos, etwas löslicher in Alkohol und Aether als das Naphtalidhyperchlorid, schmilzt bei 126°, läfst sich, ohne zersetzt zu werden, verflüchtigen, und wird von kochenden Säuren nicht angegriffen, eben so wenig vom Kali.

Naphtalidhyperchlorid.

531. Naphtalidhyperchlorid, 20C 12H 20Cl(=20C 16H 24Cl—4H 4Cl). Man kann diese Verbindung erhalten, wenn man, nachdem die Bildung von Naphtalinchlorid erfolgt ist, indem man es erwärmt, Chlor hinzuleitet. Durch Einwirkung des Chlors auf Naphtalin erhält man wahrscheinlich kein Naphtalinhyperchlorid und Naphtalinhyperchlorür, weil die Temperatur, welche zur Bildung dieser Verbindungen nothwendig ist, schon eine Zersetzung und Entwickelung von Chlorwasserstoff bewirkt. Am bequemsten erhält man Naphtalidhyperchlorid, wenn man zum Naphtalidchlorid bei der gewöhnlichen Temperatur Chlor leitet; es findet keine Entwickelung von Chlorwasserstoff dabei Statt. Die erhaltene Verbindung wäscht man mit etwas Aether, und löst den Rückstand alsdann in kochendem Aether auf, aus welchem beim Erkalten die Verbindung in Krystallen sich ausscheidet; in Alkohol ist sie wenig löslich, sie schmilzt bei 141°, läfst sich, ohne zersetzt zu werden, destilliren, und wird von wässerigem Kali, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen; mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol gekocht, giebt sie Naphtalidhyperchlorür.

532. Setzt man zu Naphtalinchlorid Brom hinzu, so löst es sich darin auf und bildet nach einiger Zeit damit eine feste Masse. Durch Abspülen mit Aether, Auflösen in

kochen-

kochendem Aether, und durch Krystallisiren erhält man diese Verbindung rein; sie besteht aus 20C12H4Cl8Br.

533. Naphtalidbromür. Setzt man zu Naphtalin Brom, so findet eine starke Einwirkung Statt, Bromwasserstoff entwickelt sich, und ein ölartiger Körper wird gebildet; rein ist diese Substanz noch nicht dargestellt.

Naphtalidbromür.

534. Naphtalidbromid, 20C12H4Br (=20C 16H 8Br—4H 4Br). Man erhält diese Verbindung, wenn man so lange Brom auf Naphtalin wirken läfst, als noch Bromwasserstoffsäure sich entwickelt; die Masse wird dann fest. Durch Auflösen in Alkohol und Krystallisiren erhält man sie leicht rein. Diese Verbindung ist weifs, geruchlos, leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich im Wasser, und destillirbar ohne Zersetzung; sie erstarrt bei +59°. Von Schwefelsäure wird sie wenig, von Salpetersäure kalt gar nicht angegriffen. Leitet man zu der erhitzten Verbindung Chlor, so erhält man Naphtalidhyperchlorür.

Naphtalidbromid. Eigenschaften.

Verbindungen des Naphtalins mit Jod und Cyan darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

535. Kalt wirkt gewöhnliche Salpetersäure nicht auf Naphtalin ein, damit gekocht, nur wenig, setzt man aber zu Naphtalin rauchende Salpetersäure in Tropfen, so findet sogleich eine starke Einwirkung Statt, und es bildet sich oberhalb der Salpetersäure eine ölartige Flüssigkeit, aus welcher, so wie aus der Salpetersäure, sich ein krystallinischer Körper aussondert. Der ölartige Körper ist noch nicht näher untersucht. Die krystallinische Masse besteht aus zwei Substanzen, wovon die eine, Nitronaphtalid, leichter im Alkohol sich auflöst, als die andere, Binitronaphtalid.

Salpetersäure und Naphtalin

536. Das Nitronaphtalid erhält man am leichtesten, wenn man zu Naphtalin rauchende Salpetersäure setzt, und die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis eine Auflösung Statt findet, aus welcher sich beim Erkalten Nitronaphtalid ausscheidet, welches man zuerst mit Wasser auswäscht, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren

Nitronaphtalid.

Eigenschaften. vermittelst Alkohol rein erhält. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 43°, und verflüchtigt sich, ohne zersetzt zu werden; leitet man es durch ein glühendes Rohr, so findet eine kleine Verpuffung Statt. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es auf. Läfst man Chlor darauf einwirken, so erhält man Naphtalidhyperchlorür. Es besteht aus 20C 14H 2N 4O (=20C 16H 2N 5O—2H 1O). Es verhält sich demnach zum Naphtalin, wie das Nitrobenzid zum Benzin.

Binitronaphtalid. Darstellung. 537. **Binitronaphtalid.** Setzt man zu rauchender Salpetersäure, welche man bis zum Kochen erhitzt, Naphtalin in kleinen Quantitäten, so findet sogleich eine starke Einwirkung Statt. Wenn man ungefähr $\frac{1}{4}$ von der angewandten Salpetersäure an Naphtalin zugesetzt hat, und die klare Auflösung noch einige Zeit lang kochen und dann erkalten läfst, so gesteht sie fast ganz zu einer krystallinischen Masse; diese wäscht man mit Wasser gut aus, und kocht sie alsdann mit Alkohol. Was an Nitronaphtalid darin enthalten ist, wird dadurch aufgelöst, und was zurückbleibt, löst man in gröfseren Mengen Alkohols auf, aus welchem es rein herauskrystallisirt.

Eigenschaften. Es ist unlöslich im Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, etwas mehr in Aether. Es schmilzt bei 185°; vorsichtig erhitzt, sublimirt es; durch ein glühendes Rohr geleitet, verpufft es. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es auf. Es besteht aus 20C 12H 4N 8O (=20C 16H 4N 10O—4H 2O).

538. Destillirt man das Nitronaphtalid und Binitronaphtalid mit Kalkerde, so werden sie zersetzt; es entweicht Ammoniak und unter den gebildeten Producten, befindet sich Naphtalin, und beim Nitronaphtalid ein in Alkohol und Wasser unlöslicher und in Aether kaum löslicher gelblicher Körper, welcher bei 250° noch nicht, aber stärker erhitzt, schmilzt, darauf kocht und sich in gelben Nadeln sublimirt. Eine sehr geringe Menge, in Schwefelsäure gelöst, färbt diese intensiv blau violett, durch Was-

ser wird er aus dieser Lösung gefällt; er besteht aus 20C 14H 1O.

539. Erhitzt man Binitronaphtalid mit Salpetersäure im Ueberschufs, so entweicht der gröfste Theil der Salpetersäure ohne Einwirkung, zuletzt steigt jedoch die Temperatur und rothe Dämpfe bilden sich, die erst, wenn alle Salpetersäure entfernt ist, aufhören. Wiederholt man den Zusatz der Salpetersäure und das Erhitzen mehrere Male, so verflüchtigt sich mit der Salpetersäure etwas Binitronaphtalid, welches sich im Hals der Retorte ansetzt; aus dem Rückstand aber kann man mit Wasser eine lösliche Säure, Nitronaphtalinsäure, ausziehen, und mit kaltem Aether einen harzähnlichen Körper, und was zurückbleibt, ist Trinitronaphtalid, welches in Aether fast unlöslich ist und nur wenig löslich in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten als krystallinisches gelbliches Pulver ausscheidet. Erhitzt, schmilzt es, bei sorgfältig gesteigerter Temperatur läfst es sich unzersetzt sublimiren, rasch erhitzt, entzündet es sich. In einer alkoholischen Kalilösung löst es sich mit rother Farbe auf, erhitzt, entwickelt die Auflösung Ammoniak, mit Säuren versetzt entwickelt sich Kohlensäure und ein braunschwarzer Niederschlag bildet sich, so dafs also die Verbindung zerlegt worden ist. Das Trinitronaphtalid besteht aus 20C 10H 6N 12O (=20C 16H + 6N 15O − 6H 3O).

Trinitronaphtalid. Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung.

Von dieser Verbindung ist, wie es scheint, eine andere verschieden, die bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt und in Aether löslich ist und die entstehen soll, wenn man die Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin nicht bis zur Bildung des Trinitronaphtalids fortsetzt; sie besteht aus 40C 22H 10N 20O (= 2.(20C 16H) + 10N 25O − 10H 5O).

Setzt man die Einwirkung der kochenden Salpetersäure auf diese Verbindungen viele Tage fort, so setzen sich beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit durchsichtige Nadeln ab, welche sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether sind; bei 215° schmelzen sie, stärker erhitzt, zersetzen sie sich unter Lichterscheinung, von

warmer concentrirter Schwefelsäure werden sie unverändert aufgelöst, sie bestehen aus 19C 10H 6N 11O, und würden demnach nicht mehr zur Naphtalinreihe gehören.

Nitronaphtalesinsäure.

540. Nitronaphtalid, in einer alkoholischen Kaliauflösung gelöst und damit gekocht, verändert sich nicht, Binitronaphtalid entwickelt, damit gekocht, Ammoniak. Ist die Zersetzung vollendet und versetzt man dann die Flüssigkeit mit Wasser und, nachdem man sie filtrirt hat, mit Salpetersäure, so erhält man einen braunschwarzen voluminösen Niederschlag, welcher in Aether und Alkohol unlöslich ist, sich mit Alkalien zu unkrystallisirbaren Salzen vereinigt, die, erhitzt, verglimmen. Aehnliche Säuren erhält man, wenn man die übrigen Verbindungen, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Naphtalin entstehen, auf dieselbe Weise behandelt. Da diese Säuren keine krystallisirbaren Verbindungen liefern und ihre Eigenschaften eine genaue Trennung nicht zulassen, so ist es schwer, über ihre Zusammensetzung zu entscheiden. Eine Untersuchung der erstern Säure hat ergeben, dafs sie aus 16C 9H 3N 4O besteht.

Phtalinsäure, (Naphtalinsäure), Darstellung,

541. Phtalinsäure. Setzt man Wasser zu der sauren Flüssigkeit, woraus sich das Nitronaphtalid oder Binitronaphtalid ausgeschieden haben, so sondert sich von diesem noch etwas aus und in der Flüssigkeit sind mehrere Säuren enthalten, von denen man die Nitrophtalinsäure in Krystallen erhält, wenn man die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand wieder in Wasser löst und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Neutralisirt man die Mutterlauge mit Ammoniak, so gesteht sie zu einer krystallinischen Masse, wird diese in kochendem Wasser gelöst, so scheidet sich nitrophtalinsaures Ammoniak krystallinisch aus und beim Eindampfen phtalinsaures Ammoniak in braunen Körnern; in der Mutterlauge bleibt eine in Wasser leicht lösliche, noch nicht weiter untersuchte Säure zurück.

Leichter gewinnt man die Phtalinsäure, wenn man Naphtalinchlorid (s. oben §. 527.) so lange in einer Retorte mit concentrirter Salpetersäure kocht als noch rothe

Dämpfe sich entwickeln, und bis der gröfste Theil der Salpetersäure übergegangen ist. Den Rückstand löst man in kochendem Wasser auf und aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Phtalinsäure in Krystallen aus.

Eigenschaften.

Sie ist wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, in concentrirten Mineralsäuren löst sie sich in der Wärme auf und krystallisirt unverändert heraus; bei 105° schmilzt sie, stärker erhitzt, sublimirt sie und, wenn man auf ähnliche Weise wie bei der Benzoësäure verfährt, in bestimmbaren, der Benzoësäure ähnlichen Krystallen, welche aus $8C\,4H\,3O$ bestehen.

Salze.

Das Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich, das Ammoniaksalz wird, wenn man die Auflösung desselben verdunstet, sauer und aus der Auflösung scheidet sich ein saures Salz in gut bestimmbaren Krystallen aus, $(NH^3\,\dot{H} + 8C\,4H\,3O) + (\dot{H} + 8C\,4H\,3O)$. Erhitzt man diese Verbindung, so schmilzt sie, ohne sich zu zersetzen, stärker erhitzt, entwickelt sich Wasser, Ammoniak, und ein

Biphtalamid.

farbloser Körper sublimirt, welcher, erhitzt, schmilzt, stärker erhitzt, kocht und in krystallinischen Blättchen sublimirt; er ist unlöslich in kaltem Wasser, ein wenig löslich in kochendem. Concentrirte Schwefelsäure und alkoholische Kalilösung zerlegen ihn in Ammoniak und Phtalinsäure, er besteht aus $16C\,10H\,2N\,4O$ $(= 2 \cdot (8C\,4H\,3O) + 2N\,6H - 4H\,2O)$, er ist also Biphtalamid. — Das Baryt-, Kalk-, Zink-, Blei- und Silberoxydsalz der Phtalinsäure erhält man krystallinisch durch Fällung eines löslichen Salzes dieser Oxyde mit dem neutralen phtalinsauren Ammoniak. Das Bleisalz besteht aus $\dot{P}b + 8C4H3O$. Durch Zusatz von Säure zum Ammoniaksalz scheidet sich die Säure krystallinisch und mit Wasser verbunden aus. Kocht man sie mit Salzsäure und Alkohol, so erhält man phtalinsauren Aether als einen ölartigen Körper.

Nitrophtalinsäure.

542. Die Nitrophtalinsäure erhält man durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Krystallisiren in bestimmbaren Krystallen.

Eigenschaften.

Sie ist ziemlich löslich in kochendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether;

erhitzt, schmilzt sie, giebt Wasser ab, ein Theil destillirt unverändert über und zuletzt zersetzt sie sich plötzlich; sie besteht aus 16C 10H 2N 12O, vorsichtig erhitzt sublimirt sie sich in weissen Nadeln, welche aus 16C 6H 2N 10O bestehen; auch wenn man sie eine Zeitlang im Schmelzen erhält, giebt die aus Alkohol krystallisirte Säure Wasser ab. Das Ammoniaksalz erhält man in bestimmbaren Krystallen, $2(\ddot{N}H^3 \dot{H}) + 16C\,6H\,2N\,10O$; die wässerige Auflösung wird beim Eindampfen sauer. Das Silbersalz, durch Fällung erhalten, ist ein weifses Pulver, es besteht aus $2\dot{A}g + 16C\,6H\,2N\,10O$. Fällt man essigsaures Bleioxyd mit dem neutralen Ammoniaksalz, so erhält man ein basisches Salz $4\dot{P}b + 16C\,6H\,2N\,10O$.

wasserfreie Nitrophtalinsäure.

Die Nitrophtalinsäure ist offenbar entstanden, indem ein Atom Salpetersäure mit 2 Atomen Phtalinsäure sich verbunden, ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat und diese Verbindung, wie es bei den aus drei Säuren zusammengesetzten Säuren gewöhnlich der Fall ist, 2 Atome Basis sättigt, $2.(8C\,4H\,3O) + 2N\,5O - 2H\,1O = 16C\,6H\,2N\,10O$.

1C 2Cl 2N 4O.

543. Mit der Salpetersäure geht bei der Bereitung der Phtalinsäure aus Naphtalinchlorid ein flüchtiger Körper über, welcher sich aus der Salpetersäure aussondert; durch Waschen mit Wasser und Destillation mit demselben erhält man ihn rein, er riecht sehr reizend, greift die Augen stark an, reagirt neutral, ist farblos, von 1,685 spec. Gew., in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von einer wässerigen Kaliauflösung wird er nicht verändert, von einer alkoholischen gelöst, der Geruch verschwindet und ein krystallinisches Kalisalz scheidet sich nach einiger Zeit aus. Er besteht aus 1C 2Cl 2N 4O.

Chlornaphtalinsäure. Darstellung.

544. Chlornaphtalinsäure. Kocht man den krystallisirten Theil der Masse, welche man erhält, wenn man Chlor auf Naphtalin mit Unterstützung des Sonnenlichts und unter gelindem Erwärmen so lange als noch eine Veränderung Statt findet, hat einwirken lassen,

mit Salpetersäure, so erhält man eine ölartige Masse, welche beim Erkalten fest wird. Zieht man diese mit Aether aus, so bleibt Chlornaphtalinsäure als gelbes Pulver zurück. Löst man dieses in sehr viel verdünntem mit etwas Kali versetztem Alkohol auf, und sättigt die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so scheidet sich die Chlornaphtalinsäure in gelben, durchsichtigen Krystallen aus, die sich an der Luft nicht verändern; vom Wasser wird sie nicht merklich aufgelöst, von Alkohol und Aether nur wenig, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich und wird durch Wasser daraus gefällt, sie schmilzt bei 200° und lässt sich unverändert überdestilliren. Die Krystalle bestehen aus 20C 10H 2Cl 6O, das Barytsalz aus $\dot{B}a$ + 20C 8H 2Cl 5O. Die Salze dieser Säure zeichnen sich durch glänzende Farben aus vom gelben bis zum dunklen Roth, sie sind sehr wenig in Wasser löslich, doch gröfstentheils krystallinisch zu erhalten. Das Kalisalz erhält man in Nadeln $\dot{K}$ + 20C 8H 2Cl 5O + $\dot{H}$.

Eigenschaften,

Salze.

20C10H4Cl3O und 9C8H6Cl1O.

546. Kocht man den flüssigen Theil der vorher erwähnten Masse mehrere Tage mit Salpetersäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit und einen ölartigen Körper. In der sauren Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure enthalten, welche löslich im Wasser ist, sich bei der Concentration ölartig abscheidet und mit Kali, Ammoniak und Kalkerde krystallisirbare Salze liefert. Aus dem ölartigen Körper erhält man durch Behandeln mit Aether und Alkohol einen sehr wenig in Alkohol und Aether löslichen Körper in kleinen Krystallen, welcher bei 98° schmilzt und, mit Salpetersäure gekocht, sich in Chlornaphtalinsäure umändert und einen andern in erkennbaren Krystallen, der wenig in Alkohol und Aether löslich ist und bei 160° schmilzt. Die Zusammensetzung der beiden Körper läfst sich noch nicht mit Bestimmtheit angeben, der erstere besteht vielleicht aus 20C 10H 4Cl 3O, der letztere aus 9C 8H 6Cl 1O.

20C 18H 2N,

546. Versetzt man eine Auflösung von Nitronaph-

eine starke Basis.

talid in Alkohol mit Schwefelammonium in Ueberschufs, so verbindet sich der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs mit dem Sauerstoff des Nitronaphtalids zu Wasser, Schwefel wird ausgeschieden und man erhält eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einer eigenthümlichen Basis, welche aus 20C 18H 2N besteht, die sich durch grofse Verwandtschaft zu den Säuren auszeichnet und aus diesem Grunde bei den sogenannten organischen Basen abgehandelt werden wird.

Schwefelsäure und Naphtalin.

547. Setzt man Naphtalin in kleinen Mengen zu höchst concentrirter Schwefelsäure, welche man im Wasserbade bei 90° erhält, so verbindet sich letztere damit zu einer klaren, rothbraunen Flüssigkeit von dicker Consistenz. Man kann mit dem Eintragen so lange fortfahren, bis aus einer herausgenommenen Probe, die man in Wasser löst, sich Naphtalin ausscheidet. Läfst man die Flüssigkeit offen an der Luft stehen, so erstarrt sie, indem sie Wasser anzieht, zu einer aus feinen talkartigen Schuppen bestehenden Masse; diese löst sich in Wasser auf, indem das nicht verbundene Naphtalin zurückbleibt. Läfst man wasserfreie Schwefelsäure in ein Gefäfs mit Naphtalin hineindestilliren, und löst das gebildete Product in Wasser auf, so enthält die Auflösung dieselben Säuren, wie die vorhergehende, aber weniger freie Schwefelsäure. Zu diesen Flüssigkeiten setzt man so viel kohlensaure Baryterde hinzu, bis alle Schwefelsäure ausgeschieden ist; zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man kohlensaure Baryterde in kleinen Mengen hinzu, mit der Baryterde verbindet sich die stärkere Säure, die Naphtalinschwefelsäure, und ihr Salz scheidet sich zuerst in Schuppen aus, zuletzt wird die Flüssigkeit davon breiig. Durch Auspressen trennt man es von der sauren Flüssigkeit, aus der man durch Zusatz von kohlensaurer Baryterde noch mehr von dem schuppigen Salz gewinnt. Darauf sättigt man die saure Flüssigkeit vollständig mit Baryt, dampft sie im Wasserbade bis zum Salzhäutchen ab und versetzt sie mit der vierfachen

Menge Alkohol. Nach 24 Stunden hat sich ein weifses körniges Salz abgesondert, welches eine andere Säure, als das schuppige, enthält, die Naphtinunterschwefelsäure.

548. Die Naphtalinschwefelsäure erhält man aus dem schuppigen Barytsalze, wenn man die Baryterde genau mit Schwefelsäure abscheidet und die filtrirte Flüssigkeit unter der Glocke der Luftpumpe eindampft, als eine farblose krystallinische Masse, die bei 100° schmilzt, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt und, stark erhitzt, zuerst Wasser, dann etwas freie Schwefelsäure, aber keine schweflichte Säure entwickelt; stärker erhitzt, verkohlt sie, schweflichte Säure und Naphtalin entweichen. Selbst nachdem man sie gelinde geglüht hat, kann man mit Wasser noch unzerstörte Säure ausziehen. An der Luft zerfliefst sie, in Wasser löst sie sich in jedem Verhältnisse auf. Die Analyse des entwässerten Barytsalzes, die hohe Temperatur, zu welcher man sie und ihre Salze erhitzen kann, ohne dafs schweflichte Säure entweicht, und die analoge Zusammensetzung anderer Säuren machen es sehr wahrscheinlich, dafs sie, an Basen gebunden, aus 20C 14H 2S 5O besteht, also der Benzinschwefelsäure ähnlich gebildet und zusammengesetzt sei. Die meisten Salze dieser Säure hat man krystallinisch erhalten, kein einziges aber bisher in bestimmbaren Krystallen. Das Barytsalz, $\dot{B}a$ + 20C 14H 2S 5O + $\dot{H}$, ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol unlöslich; das Bleisalz ist löslicher in Wasser als das Barytsalz, auch in Alkohol ist es löslich; das Silbersalz löst sich in 10 Th. Wasser; die übrigen sind mehr oder weniger leicht löslich in Wasser.

Naphtalinschwefelsäure.

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

549. Die Naphtinunterschwefelsäure erhält man auf dieselbe Weise wie die Naphtalinschwefelsäure, zuerst syrupsdick, dann als eine blättrige krystallinische Masse, die an der Luft nicht feucht wird, und in Wasser und Alkohol löslich ist. Die an Baryt gebundene Säure besteht aus 11C 9H 2S 6O: ihre Salze sind den naphta-

Naphtinunterschwefelsäure.

Eigenschaften.

Zusammen-

setzung. linschwefelsauren sehr ähnlich, im Wasser sind sie löslich.

550. Zuweilen fällt mit dem schwefelsauren Baryt bei Sättigung der rohen Säure mit kohlensaurem Baryt ein Barytsalz nieder, welches man durch Auskochen ausziehen und durch Verdunsten in regelmäfsigen Krystallen erhalten kann; es ist wie das naphtalinschwefelsaure zusammengesetzt. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet es sich jedoch und glimmt wie Zunder, während jenes sich entzündet und mit klarer rauchiger Flamme verbrennt.

Sulphoglutinsäure.

551. Sulphoglutinsäure. Bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Naphtalin bildet sich aufser den angeführten Säuren noch ein saures Harz und eine Säure. Beim Sättigen der rohen Säure mit kohlensaurem Baryt erhält man ihr Barytsalz, so wie das des Harzes, mit dem schwefelsauren Baryt gemengt.

Sulphonaphtalin.

552. Sulphonaphtalin. Wendet man bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Naphtalin von diesem einen Ueberschufs an und destillirt, was beim Verdünnen der Säure mit Wasser sich ausgeschieden hat, mit Wasser, so geht das darin enthaltene Naphthalin mit dem Wasser über und es bleibt in der Retorte eine Substanz zurück, die wie ein erstarrtes Fett aussieht, wovon der eine Theil, das Sulphonaphtalin, in warmem wässerigen Alkohol ziemlich leicht, der andere, das Sulphonaphtalid, nicht löslich ist. Das Sulphonaphtalin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung warzenförmig, bei 70° schmilzt es, stärker erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Aether ist es ziemlich leicht, in Wasser höchst wenig löslich, von kochender Kalilösung wird es nicht verändert, es besteht aus 20C 16H S 2O. — Das Sulphonaphtalid erhält man in krystallinischen Körnern, wenn man es in kochendem Alkohol auflöst und diesen erkalten läfst; es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Aether wenig löslich, es schmilzt bei 100°, stärker erhitzt, zersetzt es sich

Sulphonaphtalid.

unter Entwickelung von schweflichter Säure, es besteht aus 24C20HS2O. Weder diese noch die vorhergehende Verbindung kann, eben so wenig wie das Sulphobenzid, vermittelst Königswasser so oxydirt werden, daſs sich freie Schwefelsäure bildet.

553. Die Verbindungen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure und des Chlors auf Naphtalin entstehen, bestätigen auf eine ausgezeichnete Weise die allgemeinen Resultate, die aus dem Verhalten des Benzins gezogen werden können und sie geben dafür noch mannigfaltigere Belege. So legen sich um 1 At. Naphtalin 3 At. Salpetersäure und an den Berührungsstellen tritt stets ein At. Wasser aus, indem je 2 At. Wasserstoff des Naphtalins sich mit 1 At. Sauerstoff jedes Atoms der Salpetersäure verbinden. Bei der Lehre von den Verbindungen der Körper im Allgemeinen werde ich auf diese Resultate wieder zurückkommen.

Paranaphtalin, (Anthracen). Darstellung.

554. Paranaphtalin. Wenn man bei der Destillation des Steinkohlentheers die Vorlage jedesmal, wenn ein Viertel des zu erhaltenden Destillats übergegangen ist, wechselt, so bestehen die beiden ersten übergegangenen Mengen aus einer ölartigen Flüssigkeit, und die beiden letzten sind schleimig. Die Flüssigkeit der ersten Vorlage enthält nur Naphtalin, und die der zweiten, dritten und vierten Paranaphtalin. Aus der Flüssigkeit der zweiten Vorlage krystallisirt das Paranaphtalin, wenn man sie bis —10° erkaltet, heraus; aus der der dritten und vierten Vorlage muſs man es erst mit sehr wenig Terpenthinöl, worin es sich leicht auflöst, ausziehen, und dann die Auflösung in Terpenthinöl bis —10° erkalten, wodurch man es gleichfalls krystallisirt erhält. Die Krystalle werden zwischen Leinwand ausgepreſst, mit Alkohol gewaschen und destillirt.

Eigenschaften.

So gereinigt, schmilzt es bei 180°, und kocht bei einer Temperatur über 300°. Vorsichtig erhitzt, läſst es sich, ohne zersetzt zu werden, sublimiren. Es löst sich nicht in Wasser, und nur sehr wenig in Alkohol und Aether.

Zusammensetzung.

Aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure folgt, dafs 1 Atom aus 30C24H besteht; das spec. Gew. des Paranaphtalingases ist 6,74; in 1 Maafs ist also $7\frac{1}{2}$ M. Kohlengas und 6 M. Wasserstoffgas enthalten; es sind also darin Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs, wie im Naphtalin, verbunden; es unterscheidet sich davon darin, dafs sein Gas anderthalbmal schwerer ist.

Salpetersäure und Paranaphtalin.

555. Kocht man Paranaphtalin einige Augenblicke mit Salpetersäure, so entwickeln sich rothe Dämpfe und auf der Oberfläche der Säure sammelt sich ein gelbrother Körper, welcher aus drei verschiedenen Verbindungen besteht, die man durch ihre ungleiche Löslichkeit in Aether von einander trennen kann. Diejenige, welche sich am wenigsten in Aether löst, ist gelb, schmelzbar bei erhöhter Temperatur, löslich in Schwefelsäure, wenig in Alkohol und kochendem Aether; aus der Auflösung krystallisirt sie in Prismen, sie besteht aus 30C18H2N6O. Die zweite, welche leichter in Aether löslich ist, wenig in kochendem Alkohol, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als ein orangegelbes, kaum krystallinisches Pulver aus, besteht aus 30C20H4N8O. Die sehr leicht in Aether lösliche Verbindung ist orangeroth, harzartig und wird bei einer erhöhten Temperatur zersetzt, sie besteht aus 30C24H6N15O.

Läfst man auf diese Verbindungen mehrere Stunden kochende Salpetersäure einwirken, bis sie vollkommen gelöst sind, und versetzt die Säure mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag, welcher weniger in Alkohol und Aether löslicher ist, als die vorher genannte Verbindung, erhitzt schmilzt, erkaltet krystallisirt; er besteht aus 30C 18H 2N 8O. Sublimirt man ihn vorsichtig, so erhält man nadelförmige Krystalle, welche aus 30C14H5O bestehen.

Chlor und Paranaphtalin.

556. Läfst man längere Zeit Chlor auf Paranaphtalin einwirken, zieht zuerst mit Aether das nicht Zersetzte aus und löst nachher den Rückstand in kochendem Aether,

so erhält man beim Verdampfen der Lösung glänzende gelbe Blättchen, welche aus 30C20H4Cl bestehen.

Alle diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Obgleich die Untersuchungen derselben mit grofser Sorgfalt angestellt sind, so bedürfen sie wegen der geringen dazu angewendeten Mengen der Bestätigung; für die meisten dieser Verbindungen sind analoge beim Naphtalin erwähnt worden.

Chrysen. Darstellung,

557. Chrysen. Bei der Destillation des Bernsteins, fetter Körper, des Copals, verschiedener Terpenthine, des Theers setzt sich am Ende der Operation im Halse der Retorte eine mehr oder weniger weiche, röthliche Substanz an. Zieht man diese mit Aether aus, so bleibt ein pulverförmiger, krystallinischer Körper zurück, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether kaum löslich, in kochendem Terpenthinöl etwas löslich ist und sich aus diesem beim Erkalten in krystallinischen Flocken aussondert; wegen seiner schönen gelben Farbe ist er Chrysen genannt worden. Er schmilzt bei 230—235° und erstarrt beim Erkalten zu einer nadelförmigen Masse. Auf 3C enthält er 2H. Kalt wirkt Salpetersäure nicht auf Chrysen ein, kochend wird dieses, indem salpetersaure Dämpfe sich entwickeln, in eine rothe pulverförmige Substanz umgeändert, welche in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol kaum löslich ist und aus 12C6H2N4O besteht. Nach dieser Zusammensetzung besteht 1 Atom Chrysen aus 12C8H. Schwefelsäure wird in der Kälte von einer geringen Menge Chrysen rothbraun, in der Wärme tief grün gefärbt.

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

Pyren. Darstellung,

558. Pyren. Löst man das Uebergegangene der vorher erwähnten Destillation in dem Aether, der zur Abscheidung des Chrysens gedient hat, auf und läfst die Flüssigkeit erkalten, so sondert sich aus dieser das Pyren in gelblichen Blättchen aus, welche man zwischen Papier ausdrückt, destillirt und, nachdem man vermittelst Aether das anhangende Oel weggenommen hat, in einer grofsen Menge

kochenden Alkohols auflöst und daraus krystallisiren läfst. Durch Umkrystallisiren kann man es fast rein weifs erhalten. Gegen Auflösungsmittel verhält es sich wie Paranaphtalin; es schmilzt zwischen 170° und 180° und destillirt unverändert über, indem es sich pulverförmig ansetzt. Auf 5C enthält es 4H. Warme Salpetersäure wirkt sogleich darauf ein, indem eine sehr leicht schmelzbare, gelbrothe, harzähnliche Masse sich bildet, die fast unlöslich in Alkohol und Aether ist und aus 15C 10H 2N 4O besteht, wonach 1 Atom Pyren aus 15C 12H bestehen würde. Nur durch das Verhalten gegen Salpetersäure unterscheidet das Pyren sich wesentlich vom Paranaphtalin und nähere Untersuchungen müssen zeigen, ob es wirklich davon verschieden ist.

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

Bergtalg (Idrialin).

559. **Bergtalg.** In den Quecksilbererzen von Idria kommt der Bergtalg im Quecksilberbranderz und Lebererz vor; man kann ihn mit Terpenthinöl ausziehen, und aus der heifsen Auflösung krystallisirt er leicht heraus. Er zersetzt sich bei der Destillation zum gröfsten Theil und schmilzt bei einer so hohen Temperatur, dafs er dabei schon anfängt sich zu zersetzen. Auf 3C enthält er 2H. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, giebt der Bergtalg ein rothes Pulver mit denselben Eigenschaften wie der Körper, den man aus der Behandlung des Chrysens mit Salpetersäure erhält, und das aus 15C 8H 2N 4O besteht, woraus folgt, dafs 1 Atom Bergtalg aus 15C 10H besteht.

Gruppe des Terpenthinöls, Citronenöls und der ihnen ähnlichen flüchtigen Oele.

560. Das Terpenthinöl, verschiedene flüchtige Oele, welche aus den Früchten der Pflanzenfamilie des Citronenbaums (*Hesperideae*) gewonnen werden, das Copaivaöl, Wacholderbeeröl und Pfefferöl, der eine Theil des Nelken-, Baldrian- und Kümmelöls und mehrere andere flüch-

tige Oele enthalten auf 5 Kohlenstoff 8 Wasserstoff. Sie unterscheiden sich mit Bestimmtheit von einander durch ihr Verhalten gegen Chlorwasserstoff, durch das Verhältnifs, in welchem sie sich damit verbinden und woraus ihr Atomengewicht bestimmt worden ist, durch das specifische Gewicht ihres Dampfs, ganz besonders durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht, indem sie die Ebene des polarisirten Lichts drehen. Durch Einwirkung von Säuren und auf andere Weise erleiden sie eine atomistische (Molecular-) Veränderung, so dafs die Drehung nicht mehr Statt findet.

Gewinnungsart der flüchtigen Oele.

561. Diese flüchtigen Oele gewinnt man, wie viele andere, indem man entweder Theile der Pflanzen, in denen sie vorkommen, oder ausgeprefstes rohes Oel (Citronenöl) oder ausgeflossene Säfte (Terpenthin) mit Wasser übergiefst; indem man dieses bis zum Kochen erhitzt und destillirt, geht mit dem Wasser im Verhältnifs zur Tension seines Dampfes das Oel in Dampfform über. Unveränderter erhält man sie, wenn man das Wasser nicht direct erhitzt, sondern in den Destillationsapparat Wasserdämpfe hineinleitet, so dafs kein Theil des Apparats über 100° erwärmt wird. Auf dieselbe Weise bewirkt man auch die Reinigung der käuflichen Oele. Durch Chlorcalcium nimmt man das beigemengte Wasser weg.

Terpenthinöl. Darstellung.

562. Terpenthinöl. Aus den verschiedenen Pinusarten fliefst beim Bersten der Rinde ein dicker Saft, welchen man rein und in gröfserer Menge gewinnt, wenn man ein Loch in den Baum macht, und den Saft in ein Gefäfs fliefsen läfst; dieser Saft besteht aus flüchtigen Oelen, welche verschiedene chemische Verbindungen, die man Harze nennt, aufgelöst enthalten. Bei den Harzen werde ich auf die verschiedenen Terpenthinarten zurückkommen. Durch Destillation des Terpenthins mit Wasser gewinnt man ungefähr ein Viertel vom Gewichte desselben an Oel.

Eigenschaften.

Dieses schwimmt auf dem Wasser, da es ein specifisches Gewicht von 0,86 hat und darin unlöslich ist. Man erhält es rein, wenn man es in wasserfreiem Alkohol, worin es

in jedem Verhältnisse löslich ist, auflöst, und zu der Auflösung gewöhnlichen Spiritus hinzusetzt, etwa so viel, bis der angewandte Alkohol ein specifisches Gewicht von 0,84 hat. Da 100 Theile von diesem Alkohol nur $13\frac{1}{2}$ Theil Terpenthinöl auflösen und alles Harz aufgelöst zurückhalten, so sondert sich das Oel rein aus; um es vom Alkohol, welchen es aufgelöst enthält, zu scheiden, mufs man es mit Wasser schütteln, eine Zeit lang über gepulvertem Chlorcalcium stehen lassen und damit destilliren.

Zusammensetzung desselben.

Ein Atom Terpenthinöl besteht aus 20C 32H, das Terpenthinölgas hat ein spec. Gew. von 4,703, in 1 Maafs sind daher 5 M. Kohlengas und 8 M. Wasserstoffgas enthalten.

Terpenthinöl und Chlorwasserstoff.

563. Chlorwasserstoff-Camphen. Läfst man durch Terpenthinöl Chlorwasserstoff streichen, so lange es noch davon aufnimmt, so erhält man, wenn man das Gefäfs mit der gebildeten Verbindung in Eis stellt, eine feste krystallisirte Substanz, den sogenannten künstlichen Campher, und eine flüssige von welchen die relativen Quantitäten verschieden sein können. Die feste Verbindung erhält man rein, wenn man sie zwischen Papier ausdrückt, in Alkohol auflöst, aus der Auflösung krystallisiren läfst und mit Alkohol abwäscht; sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei einer Temperatur von 135°, und kocht bei 165°, indem zugleich ein Theil zersetzt wird und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt. Sie besteht aus 20C 32H + 2H 2Cl.

Bromwasserstoff und

564. Auf dieselbe Weise erhält man die krystallisirte Bromwasserstoffverbindung, welche aus 20C 32H + 2H 2Br besteht und der vorigen Verbindung ganz ähnlich ist. In beiden Verbindungen besitzt die mit den Wasserstoffsäuren verbundene Substanz dasselbe Drehungsvermögen wie das Terpenthinöl; man darf daher annehmen, dafs sie mit demselben identisch ist.

Jodwasserstoff.

565. Eine ähnliche Verbindung erhält man mit Jodwasserstoff, dieselbe zerlegt sich aber sehr leicht.

566. Chlorcamphen. Läfst man Chlor auf die feste Chlorwasserstoffverbindung einwirken, so bildet sich nach langer Zeit eine Flüssigkeit, welche sich leicht zersetzt und indem Chlorwasserstoff sich heftig entwickelt, schnell in einen festen Körper sich umändert, der aus 20C 24H8Cl besteht; er hat ein spec. Gewicht von 1,50, schmilzt etwas über 110° und zersetzt sich, stärker erhitzt; er wirkt nicht drehend auf die Polarisationsebene.

Chlorcamphen.

Läfst man Chlor auf Terpenthinöl wirken, so erhält man einen flüssigen Körper, welcher mit dem Chlortereben (s. unten) gleiche Zusammensetzung und gleiches spec. Gew. hat, die Polarisationsebene aber nach rechts dreht. Brom verhält sich eben so.

567. Camphilen. Läfst man die Dämpfe des künstlichen Camphers mehrere Male über glühende Kalkerde streichen, so werden sie zersetzt, der Chlorwasserstoff verbindet sich mit der Kalkerde, und ein farbloses, aromatisch riechendes Oel entwickelt sich, welches bei 145° kocht, bei 0° noch nicht fest wird, und im tropfbar flüssigen wie gasförmigen Zustand dasselbe spec. Gew. und dieselbe Zusammensetzung wie das Terpenthinöl hat. Mit Chlorwasserstoffsäure giebt es, wie das Terpenthinöl, eine feste und flüssige Verbindung, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dafs es weder für sich noch in seinen Verbindungen die Polarisationsebene dreht; das Terpenthinöl hat also bei der Ausscheidung aus seiner Verbindung mit Chlorwasserstoff eine atomistische Veränderung erlitten.

Camphilen.

568. Tereben. Die flüssige Chlorwasserstoffverbindung des Terpenthinöls kann man weder selbst durch die niedrigste Temperatur noch durch wiederholte Destillation rein von der festen Verbindung erhalten; sie dreht daher stets die Polarisationsebene. Rein erhält man den darin enthaltenen Kohlenwasserstoff, Tereben, wenn man Terpenthinöl mit ungefähr 5 p.C. Schwefelsäure versetzt, stark umrührt und darauf hinstellt; auf dem Boden setzt sich eine schwarze sehr saure Masse ab; destillirt man die darüber stehende, rothe schleimige

Tereben.

Flüssigkeit, die man abgegossen hat, so wird sie farblos, indem sich schweflichte Säure entwickelt, und zuerst geht das Tereben über, nachher, wenn die Temperatur bis über 200° gestiegen ist, ein dem Tereben gleich zusammengesetzter Kohlenwasserstoff (Colophen), der aber bei einer viel höhern Temperatur kocht. Das Tereben dreht die Polarisationsebene durchaus nicht; es hat einen sehr angenehmen Geruch, denselben Kochpunkt, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spec. Gewicht im flüssigen und gasförmigen Zustande wie das Terpenthinöl. Leitet man in Tereben Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff, so verbinden sie sich damit zu einer farblosen Flüssigkeit, in welcher selbst bei einem Ueberschufs der Säuren 20C 32H mit 1H1Cl, 1H1Br und 1H1J verbunden sind. Die chlorwasserstoffsaure Verbindung hat ein spec. Gewicht von 0,902, die bromwasserstoffsaure von 1,021, die jodwasserstoffsaure von 1,084. Zerlegt man die letztere vermittelst Kali und reinigt das Destillat durch Destilliren über eine Kaliumlegirung, so erhält man eine Flüssigkeit von 0,843 spec. Gewicht, welche dieselbe Zusammensetzung und dasselbe spec. Gewicht im gasförmigen Zustande hat, wie das Terpenthinöl.

Chlortereben.

569. Chlortereben. Leitet man Chlor in Tereben oder setzt Brom hinzu, so entwickeln sich Chlor- oder Bromwasserstoff und mit dem Chlor erhält man unter Einwirkung des zerstreuten Lichts eine dicke, farblose Flüssigkeit von 1,360 spec. Gewicht, welche aus 20C 24H 8Cl besteht; 16Cl haben sich also mit 1 At. Tereben verbunden und 8 Atome Cl sind daraus als 8H 8Cl ausgetreten. Mit einer wässerigen Kaliauflösung destillirt, geht eine Flüssigkeit von 1,137 spec. Gewicht über, welche aus 20C 28H 4Cl besteht. Denselben Körper erhält man bei der Destillation des Chlorterebens unter andern Produkten, indem Kohle zurückbleibt. Die Bromverbindung hat ein spec. Gewicht von 1,978 und besteht aus 20C 24H 8Br. Jod wirkt nicht auf so einfache Weise auf das Tereben ein. — Leitet man die Wasserstoffsäuren in Terpenthinöl, so scheint sich

Bromtereben.

neben der festen Verbindung eine flüssige zu bilden, die doppelt so viel Chlorwasserstoff enthält, als die vorher erwähnten. — Das Tereben, wie seine Verbindungen, drehen die Polarisationsebene nicht.

Colophen.

570. Man reinigt das Colophen (s. oben §.568), indem man es wiederholt und zwar zuletzt über Antimonkalium destillirt. Es kocht zwischen 310°—315, sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist 0,940, im luftförmigen wahrscheinlich doppelt so grofs wie das des Terebens. Chlorwasserstoff wird davon absorbirt, durch kohlensaure Kalkerde aber schon wieder davon getrennt, durch Chlor wird es zersetzt, indem vielleicht eine Verbindung, die aus 40C 64H 8Cl zusammengesetzt ist, entsteht. — Das Colophen erhält man gleichfalls durch rasche Destillation von Colophon.

Resultat aus den erwähnten Thatsachen.

571. Das Terpenthinöl ist also ein bestimmter Kohlenwasserstoff und kein Gemenge; wenn Chlorwasserstoff darauf einwirkt, so verbindet sich ein Theil des Oels unverändert damit, ein anderer Theil aber wird dadurch umgeändert in einen Körper von gleicher Zusammensetzung, der sich anders gegen das polarisirte Licht verhält. Aus der festen Chlorwasserstoffverbindung scheidet Kalk einen Körper ab, der wie das Oel zusammengesetzt ist, aber nicht mehr drehend auf die Polarisationsebene wirkt, mit Chlorwasserstoff jedoch eine feste und flüssige Verbindung eingeht. Schwefelsäure und wahrscheinlich andere Säuren ändern das Terpenthinöl in die Substanz um, die in der flüssigen Chlorwasserstoffverbindung enthalten ist, und in eine andere von gleicher Zusammensetzung aber höherem Kochpunkt.

Vier Modificationen des Terpenthinöls lassen sich also unterscheiden: 1, das Terpenthinöl selbst, welches identisch mit dem Kohlenwasserstoff der festen chlorwasserstoffsauren Verbindung ist, 2, die Modification, welche man durch Zersetzung dieser Verbindung erhält, und die wieder eine feste Verbindung mit Chlorwasserstoff bildet, aber kein Drehungsvermögen besitzt, 3, das Tereben, 4, das Colophen.

Terpenthinöl-hydrat. 572. Zuweilen sondert sich ein krytallinischer Körper aus dem Terpenthinöl aus, welcher sich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl löst, bei 150° schmilzt, und bei 155° sich verflüchtigt. Das Terpenthinöl kann also durch Destillation nicht von diesem krystallinischen Körper getrennt werden; dieser ist manchmal in solcher Menge darin vorhanden, dafs er bei einer niedrigen Temperatur herauskrystallisirt. Er besteht aus 20C44H6O, erhitzt giebt er Wasser ab, er besteht demnach aus 20C32H + 6$\dot{H}$. Man erhält diesen Körper, wenn man Terpenthinöl mit Wasser mengt und eine Zeit lang hinstellt, an den Wänden der Gefäfse krystallisirt, am leichtesten, wenn man die flüssige Chlorwasserstoffverbindung mit Wasser versetzt und eine Zeit lang hinstellt.

Citronenöl. 573. Das Citronenöl (*oglio*, *essenza di limone*), Vorkommen, welches fertig gebildet in der äusseren Schaale der Citronen vorkommt, gewinnt man in Messina und Reggio, indem man die Citronen, welche man zum Verschicken Darstellung, nicht tauglich hält, mit vier Schnitten entschält, die Schaale gegen einen Schwamm ausdrückt, und diesen dann über einem cylindrischen kupfernen Gefäfs auspresst, welches man, wenn es gefüllt ist, zulöthet. Auf ähnliche Weise wird das Bergamottöl (*oglio di bergamotta*, Bergamotta ist eine Varietät von Citronen) und Apfelsinenöl (*oglio di portogallo*, Orangenöl) dargestellt. Mit dem letzteren wird das Citronenöl häufig verfälscht; beide haben mit dem Citronenöl viel Aehnlichkeit. Man erhält diese Oele rein, wenn man die echten rohen Oele ganz wie das Terpenthinöl behandelt. Eigenschaften. Das Citronenöl hat ein specifisches Gewicht von 0,848, der Destillation unterworfen, fängt es bei 160° an zu kochen; diese Temperatur bleibt eine Zeit lang, dann steigt sie. Das erste Destillat hat ein specifisches Gewicht von 0,844, das letzte bis 0,877. Es dreht die Polarisationsebene, und zwar das von 0,848 spec. Gew. doppelt so stark als das Terpenthinöl. Was zuerst übergeht, zeigt nahe dasselbe Drehungsvermögen wie das reine Citronenöl, was zuletzt übergeht ein fast fünffach ge-

ringeres. Zusammensetzung und specifisches Gewicht des ersten Destillats im gasförmigen Zustande, sind wie beim Terpenthinöl.

574. Läfst man Chlorwasserstoffsäure durch Citronenöl streichen, so verbindet es sich damit zu einem festen und flüssigen Körper. Durch Filtration, Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren vermittelst Alkohol, erhält man den festen Körper in krystallinischen Blättchen, welche bei 43° schmelzen und bei 160° kochen, wobei sich die Verbindung jedoch theilweise zersetzt. Sie besteht aus 10C 16H + 2H 2Cl. Weder die feste noch die flüssige Verbindung dreht die Polarisationsebene. Die flüssige Verbindung hat wahrscheinlich dieselbe Zusammensetzung wie die feste.

Citronenöl und Chlorwasserstoffsäure.

575. Leitet man diese Verbindungen über erhitzten Kalk, rectificirt das Uebergegangene noch einmal über Kalk, und dann über Kalium, so erhält man farblose Oele. Das der festen Verbindung kocht bei 156°, sein specifisches Gewicht im flüssigen und gasförmigen Zustande ist das des reinen Citronenöls, mit Salzsäure giebt es eine feste und flüssige Verbindung. Das Oel der flüssigen Verbindung hat ein specifisches Gewicht von 0,88, kocht eine Zeit lang bei 168°, darauf färbt sich der Rückstand, indem die Temperatur bis 175° steigt. Es zerlegt sich zu leicht, als dafs man das specifische Gewicht seines Gases bestimmen könnte. Beide Oele drehen die Ebene des polarisirten Lichts nicht.

Oel der festen Verbindung.

Oel der flüssigen Verbindung.

576. Orangenöl. In den äufseren Eigenschaften gleicht es dem Citronenöl; für sich destillirt kocht es bei 180°, was zuerst übergeht, hat ein specifisches Gewicht von 0,85, was zuletzt von 0,837, ersteres dreht die Polarisationsebene ungefähr $1\frac{1}{2}$ mal stärker als das Citronenöl nach rechts, letzteres nur unbedeutend weniger. Das specifische Gewicht seines Gases und seine Zusammensetzung sind genau die des Citronenöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine flüssige und feste Verbindung. Geruch, Schmelzpunkt und Zusammensetzung der festen

Orangenöl.

Verbindung sind genau wie bei der Verbindung des Citronenöls: sie besitzt kein Drehungsvermögen.

Bergamottöl.

577. Bergamottöl. Das über Chlorcalcium getrocknete Oel hat ein spec. Gew. von 0,856 und kocht bei 183°, es besteht aus 30C 52H 2O, würde demnach ein Hydrat sein. Bergamottöl, welches die Polarisationsebene um 0°,25 rechts drehte, wurde mit Wasser destillirt: was zuerst überging, hatte ein Drehungsvermögen von 0°,45, das darauf folgende von 0°,38 und was darauf überging von 0°,21, auf eine Schicht von 1 M. M. Dicke und ein spec. Gew. von 1 berechnet. Das Oel, was zuerst übergeht, enthält wenig, was zuletzt übergeht, mehr Sauerstoff. Entzieht man dem Oel durch wasserfreie Phosphorsäure Wasser und destillirt das Produkt, so besitzt das Destillat nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen und enthält 8H auf 5 C. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem flüssigen Körper.

Copaivaöl.

578. Copaivaöl. Destillirt man Copaivabalsam, wie den Terpenthin, mit Wasser, so geht mit dem Wasser ein Oel von 0,88 specifischem Gewicht über, welches bei 260° kocht. Es dreht die Polarisationsebene nach links, etwas schwächer als Terpenthinöl. Chlorwasserstoff giebt mit demselben eine flüssige und eine feste Verbindung, welche beide die Polarisationsebene nicht drehen. Die feste, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 77°, stärker erhitzt entwickelt sich Chlorwasserstoff; sie ist wie das feste Chlorwasserstoff-Citronenöl zusammengesetzt; durch ihren Kochpunkt, welcher bei 185° eintritt, und durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, wovon sie in der Kälte nicht verändert wird, unterscheidet sich die feste Verbindung von der entsprechenden des Citronenöls.

Cubebenöl.

579. Das Cubebenöl wird dargestellt aus der Frucht von *Piper Cubeba.* Das rectificirte Oel ist zähe, von 0,929 spec. Gew., bei 250° fängt es an zu kochen, eine Zeitlang bleibt der Kochpunkt zwischen 250° und

260° stationär. Chlorcalcium entzieht ihm nicht alles Wasser, so dafs ein Hydrat dem Oele beigemengt bleibt. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine feste und flüssige Verbindung; jene erhält man durch Auspressen, Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren in bestimmbaren Krystallen, die bei 131° schmelzen und aus 15C 24H+2H 2Cl bestehen. Das Oel darin enthält also 8H auf 5C, ist demnach wie das Terpenthinöl zusammengesetzt, 1 Atom besteht aber aus 15C 24H. Es dreht die Polarisationsebene nach links, wie das Terpenthinöl, nur schwächer; in der festen Verbindung nimmt das Drehungsvermögen zu.

Wachholderbeeröl.

580. Das Wachholderbeeröl wird aus den Wachholderbeeren dargestellt. Das wie das Terpenthinöl gereinigte Oel ist farblos, von 0,85 spec. Gew., fängt an bei 155° zu kochen, der Kochpunkt steigt bis 163° und bei wiederholten Rectificationen bis 260°. Seine Zusammensetzung und das spec. Gew. seines Gases sind wie die des Terpenthinöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es nur eine flüssige Verbindung, welche aus 15C 24H+2H 2Cl besteht. Es dreht die Polarisationsebene nach links, aber beträchtlich geringer, als das Terpenthinöl.

Pfefferöl.

581. Das Pfefferöl wird aus den Beeren von *Piper nigrum* gewonnen, wie das vorhergehende gereinigt, ist farblos, von 0,864 spec. Gew. und hat fast bis zum Ende der Destillation einen constanten Kochpunkt von 167,5°. Das spec. Gew. des Dampfes ist wie das des Terpenthinöls. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine flüssige Verbindung.

Sadebaumöl. Elemiöl.

582. Das Sadebaumöl, welches in den Beeren von *Juniperus Sabina* vorkommt und ein spec. Gew. von 0,915 hat, und das Elemiöl, welches aus dem Elemiharz gewonnen wird, bei 166° kocht, ein spec. Gew. von 0,851 hat und mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung bildet, enthalten gleichfalls 8H auf 5C.

Kümmelöl.

583. Kümmelöl. Stellt man Kümmelöl aus der Frucht vom Kümmel (*Carum Carvi*) durch Destillation

mit Wasserdampf dar, destillirt dieses noch einmal mit Wasser, und wiederholt diese Operation mit dem Uebergegangenen so oft, bis das Destillat ein spec. Gew. von 0,840 hat, so erhält man ein Oel, welches keinen Sauerstoff enthält und gleichfalls 8H auf 5C.

Verhältnifs der flüchtigen Oele zu den mit ihnen vorkommenden Harzen.

584. Der Terpenthin, Copaivabalsam und andere Substanzen dieser Classe bestehen aus Auflösungen verschiedener chemischen Verbindungen, die man Harze nennt, in flüchtigen Oelen. Einige dieser Verbindungen verhalten sich wie Säuren, andere sind indifferent, einige kann man krystallisirt erhalten.

Silvinsäure.

585. Die krystallisirte Silvinsäure, ein Harz des Terpenthins, besteht aus 40C 60H 4O, das in gut bestimmbaren Krystallen darstellbare Harz des Copaivabalsams aus 45C 70H 4O. Aus dieser Zusammensetzung läfst sich nicht folgern, dafs die Harze Oxyde des Kohlenwasserstoffs sind, worin sie sich aufgelöst finden. Auch ist es bisher noch nicht gelungen, durch Oxydation diese Kohlenwasserstoffe in die Harze, die mit ihnen vorkommen, umzuändern. Setzt man Terpenthinöl der Luft aus, so absorbirtes Sauerstoff und verdickt sich, zugleich bildet sich Kohlensäure und ein harzähnlicher Körper, aber keines von den krystallisirten Harzen des Terpenthins. Auch durch Salpetersäure werden diese Oele in harzartige Producte verwandelt. Läfst man mäfsig concentrirte Salpetersäure längere Zeit und im Ueberschufs auf Terpenthinöl einwirken, so erhält man zuletzt beim Verdampfen der salpetersauren Lösung einen dünnen Syrup, aus welchem nach einiger Zeit sich eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Säure, Terpenthinsäure, aussondert. Erhitzt, zersetzt sie sich; sie besteht aus 14C 20H 8O und giebt, an Silberoxyd gebunden, 1 Atom Wasser ab.

(Randnotizen: Copaivaharz. — Terpenthinsäure.)

Gruppe des Grubengases, Steinöls und des Paraffins.

586. Die Kohlenwasserstoffarten dieser Gruppe bilden sich durch Zersetzung vegetabilischer Substanzen unter Wasser und durch Zersetzung derselben, so wie auch animalischer, bei erhöhter Temperatur. Sie werden durch Säuren, Alkalien und Sauerstoff nicht zersetzt, also nicht durch diejenigen Substanzen, mit denen sie in der Natur in Berührung kommen, nur Chlor wirkt auf einige derselben ein. Durch stark glühende Röhren geleitet oder an der Luft entzündet zersetzen sie sich. Verbindungen mit Säuren gehen sie nicht ein.

Grubengas (Sumpfgas). Darstellung aus essigsauren Alkalien durch Destillation,

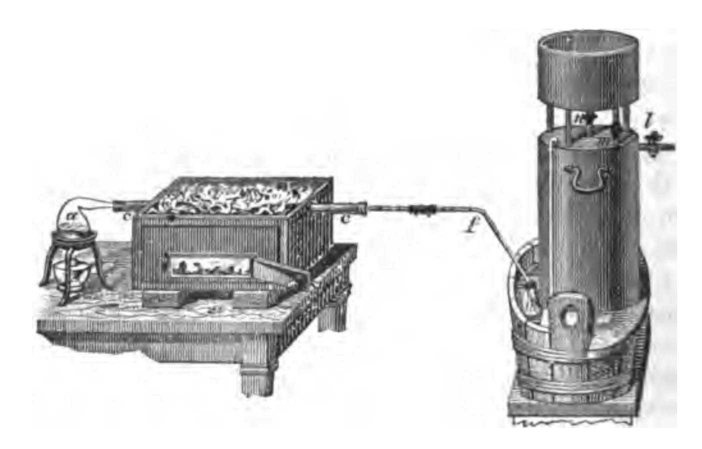
587. Das Grubengas. Erhitzt man essigsaures Kali oder Natron mit einem Ueberschufs des Hydrats dieser Basis, so entwickelt sich Grubengas, C^2H^8, und Kohlensäure, C^2O^4, bleibt mit der Basis verbunden zurück. Die an die Basis gebundene Essigsäure, $C^4H^6O^3$, hat also 1 At. Wasser aus dem Hydrat wieder aufgenommen, $\dot{K}+4C6H3O$ und $\dot{K}\ddot{H}=2\dot{K}\ddot{C}$ und $2(C4H)$; am zweckmäfsigsten ist es, ein Gemenge von 1 Th. krystallisirtem essigsauren Natron mit 3—4 Th. Barythydrat oder von 1 At. essigsaurem Kali mit 1 At. Kalihydrat gelinde in einer Retorte zu erhitzen.

Dasselbe Gas erhält man auch, wenn man Alkoholgas über dunkelrothglühenden wasserfreien Baryt leitet, $\dot{B}a$ und $4C12H2O=\dot{B}a\ddot{C}$ und $3\cdot(C4H)$.

durch Zersetzung von Alkoholdampf in glühenden Röhren,

Unter den gasförmigen Producten, welche sich bei der Zersetzung organischer Substanzen, so wie überhaupt von Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, bei erhöhter Temperatur bilden, ist gewöhnlich Grubengas; einige derselben erleiden bei höherer Temperatur eine sehr einfache Zersetzung, z. B. der Alkohol. Erhitzt man ihn in einer kleinen Retorte *a*, und läfst den Alkoholdampf, welcher aus 1 M. Kohlenstoffgas, 3 M. Wasserstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas be-

steht, durch eine glühendes Rohr *c* gehen, so verbindet

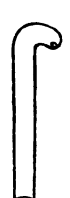


sich $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas mit $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas zu 1 M. Kohlenoxydgas, $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas mit 2 M. Wasserstoffgas zu 1 M. Kohlenwasserstoffgas (Grubengas) und 1 M. Wasserstoff scheidet sich aus. *)

bildet sich bei Zersetzung organischer Substanzen in stehenden Gewässern,

Sehr häufig bildet sich dieses Gas durch die Zersetzung organischer Substanzen in stehenden Gewässern, welche einen morastigen Boden haben. Um es aufzufangen, füllt man eine Flasche mit Wasser, und steckt in die Oeffnung der unter Wasser umgekehrten Flasche einen weiten Trichter, rührt dann den Boden mit einem Stock um, und hält die Flasche so, daſs die aufsteigenden Blasen in den Trichter und in die Flasche hinauf-

*) Gemenge solcher Gasarten, in denen auſserdem noch Stickstoff und Kohlensäure enthalten sind, kann man leicht in einem gebogenen Rohr über Quecksilber untersuchen. Bringt man ein Stückchen Kali in das Gemenge, so wird Kohlensäure absorbirt, nimmt man das Kali heraus und bringt Kalium hinein, so zerlegt dieses das Kohlenoxydgas, es bildet sich Kali und Kohle scheidet sich aus. Bringt man dann Kupferoxyd hinein und erhitzt, so bildet sich Kohlensäure und Wasser, erstere nimmt man durch Kali weg, was übrig bleibt, ist Stickstoffgas.



steigen. Die dem Gase beigemengte Kohlensäure trennt man durch Schütteln mit Kalkwasser, welches sich damit zu kohlensaurer Kalkerde verbindet. Eine ähnliche Zersetzung, wie in solchen stehenden Gewässern, findet mit den Steinkohlen Statt, die manchmal noch aufser der Grube, in Magazinen und Schiffen, dieses Gas entwickeln, welches mit der atmosphärischen Luft ein detonirendes Gemenge bildet. In einigen Steinkohlengruben entwickelt es sich zuweilen allmählig in grofser Menge; zuweilen ist es in Klüften verdichtet, und strömt aus diesen heraus, wenn die Arbeiter sie aufschlagen. Dieses Gas mengt sich in den Gruben mit der atmosphärischen Luft und bildet die sogenannten schlagenden Wetter; ein solches Gemenge detonirt, wenn es entzündet wird, so heftig, dafs die Arbeiter zu Boden geworfen und zerschmettert werden. — Bei der atmosphärischen Luft werde ich eine Lampe anführen, die Sicherheitslampe, welche so eingerichtet ist, dafs sie ein detonirendes Gemenge nicht entzündet. Dieses Gas ist es auch unstreitig, welches bei Baku und in anderen Gegenden Persiens aus der Erde herausströmt, und von den Persern angebetet wurde; in Rheine an der Ems strömt auf ähnliche Weise aus einem verlassenen Grubenschacht eine solche Gasquelle heraus, welche dort zum Heitzen benutzt wird.*)

in den Steinkohlengruben,

detonirt, mit atmosphärischer Luft gemengt, (schlagende Wetter).

Ein Maafs Kohlenwasserstoffgas mit 2 M. Sauerstoffgas gemengt, und in einem getheilten Glasrohr durch den elektrischen Funken (s. §. 28.), entzündet, giebt 1 M. kohlensaures Gas und tropfbar flüssiges Wasser; in 1 M. kohlensaurem Gas ist $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas enthalten; das andere Maafs Sauerstoffgas ist also zur Verbrennung des Wasserstoffs, welcher im Kohlenwasserstoff enthalten ist, verwandt worden, und dieses enthält folglich 2 M. Wasserstoff. Es sind also in diesem Kohlenwasserstoff 2 M. Wasserstoff und $\frac{1}{2}$ M. Koh-

Zusammensetzung,

*) Man nennt diese Verbindung von Kohle und Wasserstoff Grubengas, weil sie sich in den Steinkohlengruben, auch Sumpfgas, weil sie sich in stehenden Gewässern bildet.

lenstoff verbunden, und zwar sind diese zu 1 Maafs verdichtet. Läfst man zu wiederholten Malen den elektrischen Funken durch dieses Gas schlagen, so wird Kohle abgesetzt, und 1 M. der Gasart giebt 2 M. Wasserstoffgas. Läfst man mehrere Male dieses Gas durch ein stark glühendes Rohr gehen, so findet eine ähnliche Zersetzung statt, Kohle wird ausgesondert, und man erhält Wasserstoffgas. Das specifische Gewicht des Gases, aus diesen Zersetzungen berechnet, beträgt 0,5529.

Zerlegung.

Das Grubengas ist farblos, bisher noch nicht flüssig dargestellt, giftig wirkt es nicht, denn es arbeiten in den Steinkohlengruben in England die Bergleute zuweilen in einem Gasgemenge, in dessen oberen Schichten die Sicherheitslampe explodirt, ohne dafs sie sich merklich unwohl dabei befinden.

Es verbindet sich dieser Kohlenwasserstoff, so viel man bisher gefunden hat, weder mit Säuren, noch mit Basen, noch überhaupt mit anderen Substanzen; mit Chlorgas dem Tageslicht ausgesetzt, zersetzt es sich unter heftiger Explosion, wenn es rein ist (s. unten Chlorkohlenstoff).

Petroleum.

588. Petroleum (Steinöl, Naphta). So wie das Grubengas durch Zersetzung organischer Substanzen unter Wasser und durch trockne Destillation entsteht, so werden auf dieselbe Weise eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffarten gebildet, von denen wir nur das Paraffin in reinem Zustande bisher haben darstellen können, während Petroleum und Eupion ein Gemenge von verschiedenartigen Substanzen sind. In mehreren Gegenden quillt gewöhnlich zugleich mit Wasser eine ölartige Flüssigkeit, welche auf dem Wasser schwimmt, aus der Erde heraus. Destillirt man diese mit Wasser oder auf irgend eine andere Weise, bei welcher man eine Zersetzung derselben durch eine erhöhte Temperatur vermeidet, so geht bei einigen derselben, z. B. bei der, welche in der Nähe von Braunschweig vorkommt, keine Spur eines flüchtigen Oels über, während bei anderen, z. B. bei der von Baku, der gröfste Theil derselben

Vorkommen.

sich überdestilliren läfst. Diese Substanz, welche überdestillirt, ist unter dem Namen Steinöl oder Petroleum bekannt. In einigen Gegenden hat unstreitig zu ihrer Bildung eine erhöhte Temperatur nicht beigetragen; auch kann man, wenn man Steinkohlen, welche keiner erhöhten Temperatur ausgesetzt waren, und nur durch Zersetzung unter Wasser Veränderungen erlitten haben, mit Wasser destillirt, eine dem Petroleum ganz ähnliche Substanz erhalten, welche also in den Steinkohlen schon fertig gebildet vorkommt. In anderen Gegenden mag eine erhöhte Temperatur, welche von vulkanischen Processen herrührt, wenn auch nicht zur Bildung dieser Substanz, doch wenigstens zum Herausquellen derselben an die Erdoberfläche beitragen, indem heifse Quellen, insbesondere heifse Wasserdämpfe, aus den zersetzten organischen Substanzen das Steinöl mit sich führen. Die reineren Sorten Steinöl erhält man von Amiano im Herzogthum Parma, und aus der Umgegend von Baku, wo es nicht allein sehr viele Brunnen giebt, in welchen sich die Naphta ansammelt, sondern sogar auch kleine fliefsende Bäche; in der Nähe dieser Naphtaquellen kommen die grofsen Entwickelungen von Grubengas vor.

Bildung desselben.

589. Destillirt man Steinöl von Baku, welches ein specifisches Gewicht von 0,835 hat, für sich, so fängt es bei 140° an zu kochen; während der Destillation steigt die Temperatur allmählig bis über den Kochpunkt des Quecksilbers. Wenn man die übergegangene Flüssigkeit selbst in kleinen Intervallen wegnimmt und diese wiederum untersucht, so steigt auch bei jeder Flüssigkeit der Kochpunkt. Welches Mittel man auch bei der Destillation anwenden mag, so gelingt es nicht, aus dem Steinöl eine Flüssigkeit von beständigem Kochpunkt darzustellen, es besteht daher aus verschiedenen Flüssigkeiten, welche sich dadurch auszeichnen, dafs sie nicht von Schwefelsäure und gewöhnlicher Salpetersäure angegriffen werden, durch welche man daher fremde Substanzen, welche von diesen Säuren zersetzt werden, abscheiden kann. Vom Ka-

Destillation des Steinöls von Baku,

lium und Kali werden sie gleichfalls nicht angegriffen. Die Flüssigkeit, welche den niedrigsten Kochpunkt hat, nämlich zwischen 95—105°, enthält auf 2H nahe 1C. Die Flüssigkeiten, welche einen niedrigen Kochpunkt haben, lösen sich in jedem Verhältnifs in wasserfreiem Alkohol auf; die von hohem Kochpunkt sondern sich, wenn sie heifs in Alkohol aufgelöst werden, wiederum gröfstentheils beim Erkalten daraus ab, und die vom höchsten enthalten, wie gleich angeführt werden wird, Paraffin.

des von Amiano,

590. Ganz ähnlich verhält sich das Steinöl von Amiano. Die Flüssigkeit, welche bei 115° kocht, enthält auf 1 Maafs im gasförmigen Zustande 4 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas, die, welche bei 90° und die, welche bei 190° kocht, enthalten weniger Wasserstoff; erstere hat ein etwas geringeres, letztere ein etwas gröfseres specifisches Gewicht im gasförmigen Zustande als die, deren Kochpunkt 115° ist.

bituminöser Schiefer.

591. Unterwirft man bituminöse Schiefer der Destillation, so erhält man ganz ähnliche Produkte wie bei der Destillation des rohen Steinöls, also auch Paraffin.

Paraffin.

Darstellung aus Steinkohlenöl,

592. Paraffin. Unterwirft man die ölartige Flüssigkeit, welche man bei der Destillation von Steinkohlen, so wie von vegetabilischen und thierischen Substanzen im Allgemeinen erhält, wieder der Destillation, so geht zuerst eine wässerige Flüssigkeit über, auf welcher ein Oel schwimmt; nach einiger Zeit geht aber ein ölartiger Körper über, welcher in diesen Flüssigkeiten untersinkt. Wechselt man alsdann die Vorlage und sammelt, bis zur vollständigen Verkohlung der eingelegten Masse, das Uebergehende auf, so erhält man darin Paraffin schon in nicht unbedeutender Menge. Dieselbe Operation kann man mit dem Uebergegangenen noch mehrere Male wiederholen; zuletzt erhält man ein Gemenge von Brandölen mit Paraffin und Eupion. Setzt man allmählig unter fortdauerndem Umrühren die Hälfte dem Maafse nach Schwefelsäure hinzu, so werden die Brandöle zersetzt. Ist die Masse dünnflüssig geworden, so stellt man sie einen Tag

lang an einen warmen Ort hin, bei ungefähr 50°; auf der Oberfläche sammelt sich alsdann ein klares, farbloses Oel, welches man entweder flüssig, oder, wenn man die Masse erkalten läfst, bis es erstarrt ist, fest abnehmen kann. Diese Masse ist Paraffin, das mit einem flüssigen Oele durchdrungen ist. Durch wiederholtes Auspressen mit Löschpapier, in welches das Oel sich hineinzieht, kann man es von letzterem gröfstentheils trennen; vollständig geschieht es aber, wenn man es in kochendem Alkohol auflöst, und durch Erkalten daraus krystallisiren läfst, es sondert sich alsdann in glänzenden Blättchen aus. Bei der Destillation des Wachses erhält man das Paraffin in bedeutender Menge; die fettigen Säuren, welche mit dem Paraffin übergehen, nimmt man am bequemsten mit einem Alkali fort; das Paraffin erhält man durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren rein.

aus Wachs.

Eigenschaften.

Das Paraffin schmilzt bei 47° zu einem klaren Oel, und gesteht beim Erkalten zu einer weifsen Masse; es hat ein specifisches Gewicht von 0,89. Es wird von der Schwefelsäure, wenn es damit nicht über 100° erwärmt wird, vom Chlor, von heifser concentrirter Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure, vom Kalium und von Kaliauflösung nicht im mindesten verändert; man hat es defswegen Paraffin *(parum affinis)* genannt. An der Luft bei einer erhöhten Temperatur entzündet, brennt es mit schöner Flamme. Es löst geschmolzenen Schwefel, Selen und Phosphor auf, und wird sehr leicht vom Aether aufgelöst. Alkohol wirkt kalt wenig darauf ein; 100 Th. kochenden Alkohols lösen 3,45 Th. auf, und beim Erkalten scheidet es sich krystallinisch daraus ab. Vorsichtig erhitzt läfst es sich unverändert überdestilliren; es kocht zwischen 370°—380°.

Eupion.

Darstellung aus dem Steinkohlenöl,

593. Das Eupion erhält man auf die angeführte Weise mit dem Paraffin. 100 Theile Alkohol lösen bei der gewöhnlichen Temperatur 33 Theile Eupion auf; in der Hitze lösen sich beide Substanzen in jedem Verhältnisse. Der Alkohol bietet also ein leichtes Scheidungsmit-

tel des Eupions vom Paraffin dar. Von heifser concentrirter Salpetersäure, von Chlorwasserstoffsäure, von Schwefelsäure, von Kalium und von Kaliauflösung wird es eben so wenig angegriffen, wie das Paraffin. Vollständig frei von fremden Bestandtheilen hat man es bisher noch nicht darstellen können. Das Eupion, welches man auf die angeführte Weise erhält, scheint, wie das Steinöl, aus mehreren Kohlenwasserstoffverbindungen zu bestehen, welche dasselbe indifferente chemische Verhalten gegen andere Substanzen zeigen, und die bei einer sehr verschiedenen Temperatur kochen, so dafs man vielleicht in dieser Rücksicht dieselbe Erscheinung, wie beim Steinöl, beobachten kann. Ein Eupion, welches bei einer Temperatur von 47° kocht und ein specifisches Gewicht von 0,655 hat, erhält man, wenn man Repsöl der Destillation unterwirft, das Uebergegangene auf die vorher angeführte Weise behandelt, und die ölartige Flüssigkeit sehr vorsichtig mehrere Male rectificirt. Das Eupion, welches man so erhält, löst sich in jedem Verhältnifs in wasserfreiem Alkohol auf, brennt mit einem rufslosen, weifsen Lichte, wie eine Wachskerze.

aus dem Repsöl.

Paraffin und Eupion im Steinöl.

594. Zuweilen sondern sich aus dem rohen Steinöl bei einer sehr niedrigen Temperatur Krystalle von Paraffin aus; sehr leicht erhält man es daraus, wenn man die bei der Destillation des Steinöls von Baku und Amiano zuletzt übergegangenen Mengen erkaltet, es sondern sich alsdann feste Krystallblättchen ab, welche man durch Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren vermittelst Alkohol rein erhalten kann.

Das Steinöl von Rangoon in Ava enthält von einer Substanz, welche in allen übrigen Eigenschaften, aufser in dem Schmelzpunkt und in dem specifischen Gewichte, dem Paraffin ähnlich ist, eine so grofse Menge, dafs man sie durch Destillation und Krystallisiren vermittelst Alkohol leicht rein erhält. Auf eine ähnliche Weise kann man aus dem Quirinusöl, welches in der Nähe von Tegernsee bei München aus der Erde quillt, eine Substanz

erhal-

erhalten, welche mit dem Paraffin so übereinstimmt, dafs man sie für Paraffin zu halten veranlafst wird, sie riecht angenehm und ist geschmacklos. Aus diesem Vorkommen geht als sehr wahrscheinlich hervor, dafs das Paraffin zu denjenigen Produkten gehört, welche man durch Zersetzungen vegetabilischer und thierischer Substanzen sowohl auf nassem Wege, als durch erhöhte Temperatur erhält, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs das Eupion auf ähnliche Weise sich bilde, und dafs man aus dem Steinöl durch Destillation Verbindungen darstellen kann, die den Eupionarten in ihren Eigenschaften vollkommen gleichen. So brennt z. B. der flüchtige Theil des Steinöls von Rangoon nur mit wenig rufsender Flamme.

595. Diese Substanzen bestehen entweder genau aus C 2H oder haben wenigstens eine diesem Verhältnifs sehr annähernde Zusammensetzung. So scheint nach neueren Untersuchungen Paraffin aus 20C 42H zu bestehen, und das Eupion, welches den niedrigsten Kochpunkt hat, besteht aus 5C 12H; dies letztere entstand aber durch Zersetzung einer Verbindung von C 2H vermittelst Schwefelsäure.

Kautschuck und Destillationsproducte desselben.

Vorkommen des Kautschucks (Federharzes).

596. In dem milchigen Saft sehr vieler Pflanzen, z. B. der Mohnarten (*Papaveraceen*), Wolfsmilcharten (*Euphorbiaceen*), des Gummibaums (*Ficus elastica*) erkennt man unter dem Mikroskop, wie in der thierischen Milch, runde Kügelchen, die in einer Flüssigkeit schwimmen; der Saft vom Attich-Hollunder (*Sambucus ebulus*) enthält die gröfsten Kügelchen bis zu einem Durchmesser von 0,02$^{mm.}$ Da diese Kügelchen leichter als die Flüssigkeit sind, so sammeln sie sich, wenn man den Saft stehen läfst, auf der Oberfläche derselben an, was man noch befördern kann, wenn man den Saft mit einer Kochsalzlösung versetzt, wodurch das spec. Gew. der Flüssigkeit erhöht

wird; man erhält sie alsdann auch frei von den in der Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Auf ähnliche Weise wie man die Kügelchen der Milch zu Butter vereinigen kann, verbinden sich die Kügelchen dieser Milchsäfte zu einer zusammenhängenden klebrigen Masse, was man im Kleinen leicht durch Herumrühren des Saftes mit einer Nadelspitze bewirken kann. Das käufliche Kautschuck kommt entweder in Form von Flaschen oder in Platten von ungefähr 2 Zoll Dicke vor. Man gewinnt es hauptsächlich in Südamerika aus *Siphonia Cahuchu*, in Ostindien aus *Ficus elastica* und an andern Orten aus andern milchsaftführenden Bäumen, indem man am untern Theil des Stammes Einschnitte in die Rinde macht. Das käufliche, feste Kautschuck, z. B. das in Flaschen, wird dadurch gewonnen, dafs man den Milchsaft gewöhnlich auf Thonformen streicht und erwärmt. Vom Rufs des Brennmaterials ist es schwarz gefärbt und das in der Flüssigkeit enthaltene Eiweifs ist coagulirt. Das Kautschuck hat ein spec. Gew. von 0,925, ist, besonders wenn es ein wenig erwärmt wird, in hohem Grade dehnbar und elastisch, läfst sich mit der Scheere oder mit einem Messer leichter als Leder schneiden; um das Ankleben desselben an die schneidenden Instrumente zu verhüten, mufs man sie nafs machen. Drückt man frische Schnittflächen sogleich an einander, so haften sie so fest zusammen wie die innere Masse selbst; man kann also sich leicht dünne Kautschuckplatten verschaffen, die man auch käuflich findet und aus diesen sich bewegliche Röhren und andere Gegenstände verfertigen.

Gewinnung.

Eigenschaften desselben.

Es enthält nahe 7H auf 4C, wird vom gasförmigen Chlor, Chlorwasserstoff und Ammoniak, von verdünnten Alkalien und Säuren nicht angegriffen und ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Aether quillt es auf und zwar zuletzt so stark, dafs es sich darin vertheilen läfst. Eben so verhält es sich gegen das Steinkohlenöl, Terpenthinöl und andere Substanzen dieser Art. Bei 120° schmilzt es; erkaltet bildet es eine klebrige Masse;

stärker erhitzt; und zwar bei sehr langsam steigender Temperatur, zersetzt es sich, giebt sehr wenig Gas und eine grofse Quantität Flüssigkeit, welche nur aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen kann. Bei der Destillation des käuflichen unreineren Kautschucks erhält man noch Kohlensäure, Ammoniak und Wasser.

Producte von der Destillation des Kautschucks.

597. Die Flüssigkeit, welche man durch diese Destillation erhält, zeigt, was den Kochpunkt anbetrifft, dieselben Erscheinungen, wie das Steinöl. Destillirt man nämlich diese Flüssigkeit, so fängt sie bei 56° an zu kochen; unterwirft man die Flüssigkeit, die man, während der Kochpunkt bis 96° steigt, erhält, wiederum zum Theil der Destillation, so fängt das Uebergegangene bei 43° an zu kochen, und wiederholt man dieselbe Operation, so kocht das Destillat bei 33°. Die Flüssigkeit, welche zwischen 33° bis 44° übergeht, hat ein specifisches Gewicht von 0,654; erwärmte concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, und durch einen Zusatz von Wasser sondert sich eine im Wasser unlösliche Substanz aus, während die Auflösung, mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, ein lösliches Salz giebt, welches nicht krystallisirt.

Die bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Verbindungen haben ein specifisches Gewicht von 0,654 bis 0,962; der Kochpunkt derselben steigt fast bis zur Rothglühhitze. Die Flüssigkeiten, bei welcher Temperatur sie auch übergegangen sein mögen, haben nie einen constanten Kochpunkt, so dafs sie, wenn sie wieder destillirt werden, flüchtigere und weniger flüchtigere Verbindungen geben. Sie werden bei keiner Temperatur fest und sondern nichts Festes aus. Im Alkohol sind die flüchtigeren Verbindungen in jedem Verhältnifs, die, welche bei einer hohen Temperatur kochen, wenig löslich; mit den Alkalien und mit Kalium destillirt, erleiden sie keine Veränderung. Von diluirter Salpetersäure werden sie wenig, von rauchender und von concentrirter Schwefelsäure stark angegriffen.

Kautschin,

598. Kautschin. Von diesen verschiedenen Verbindungen ist diejenige, welche nach mehrfach wiederholter Destillation zwischen 168°—171° übergeht, genauer untersucht worden. Leitet man durch dieses Oel Chlorwasserstoffsäure, so verbindet es sich damit zu einem flüssigen Körper, aus welchem man, wenn man ihn durch Auflösen in Alkohol, und durch Fällen mit Alkohol und Wasser gereinigt hat, durch Destillation mit Kalkerde eine ölartige Substanz vom Geruch des Apfelsinenöls erhält, Kautschin, welches bei 171°,5 kocht. Aus der Untersuchung desselben hat sich ergeben, dafs 1 M. Kautschingas (4,77) aus 5 M. Kohlenstoffgas und 8 M. Wasserstoffgas besteht. Mit Chlorwasserstoffsäure verbindet sich das Kautschin zu einem flüssigen Körper, welcher aus gleichen Maafsen von beiden Substanzen besteht. In wasserfreie Schwefelsäure getröpfelt, zersetzt es die Schwefelsäure, indem zugleich eine Säure, welche mit der Baryterde zu einem in Wasser löslichen Salz sich verbindet, gebildet wird.

Eigenschaften desselben.

Setzt man die Flüssigkeit zu Schwefelsäure von 1,85 specifischem Gewicht, so zersetzt sie sich; auf der Oberfläche des Gemisches sondert sich eine ölartige Flüssigkeit ab, welche dem unreinen Eupion gleicht.

Durch Chlor wird das Kautschin zersetzt, indem Chlorwasserstoffsäure entweicht und eine oder mehrere flüssige Chlorverbindungen sich bilden, welche von rauchender Salpetersäure nicht zersetzt werden; destillirt zerlegen sie sich.

Das Kautschin steht, was die Zusammensetzung und die Eigenschaften anbetrifft, dem Oel aus dem Terpenthin, welches eine flüssige Verbindung mit der Chlorwasserstoffsäure eingeht, sehr nahe.

Ein festes und flüssiges Product, durch starke Kälte erhalten.

599. Leitet man die Gasarten, welche bei der Destillation des Kautschucks entweichen, in ein stark erkaltetes Gefäfs, so erhält man eine Flüssigkeit, von der ein Theil etwas über 0° verdampft, wodurch eine so niedrige Temperatur entsteht, dafs der Rückstand fest wird. Diesen reinigt man durch Pressen zwischen Papier; er

schmilzt bei — 10° und kocht bei + 14,5° und hat ein spec. Gew. von 0,61. Erkaltet man das Verdampfende, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei 0° kocht und nicht fest erhalten werden kann; beide ent-

Das unreine Eupion, das Steinöl, die Producte der Destillation des Kautschucks, das Thieröl und andere flüchtige Substanzen, bei denen kein constanter Kochpunkt zu erreichen ist, bestehen aus physikalischen Gründen entweder aus vielen Oelen, oder es findet während der Destillation selbst eine Zersetzung Statt.

Kohlenstoff und Chlor.

Chlor und Kohle verbinden sich nicht direct mit einander; man kann Kohle glühend in Chlorgas bringen, oder lange Zeit durch den elektrischen Strom darin glühend erhalten, ohne dafs eine Verbindung Statt findet; ist Wasser gegenwärtig, so zersetzt sich das Wasser; es wird Chlorwasserstoff und Kohlensäure gebildet. Indirect kann man vier Verbindungen darstellen, zwei feste und zwei flüssige.

Dreifach-Chlorkohlenstoff, 4C 12Cl.

600. Dreifach-Chlorkohlenstoff. Leitet man zu Chlorätherin (s. oben p. 281.) in einer grofsen Flasche, die dem Sonnenlichte ausgesetzt steht, so lange Chlor, als noch eine Einwirkung Statt findet, so hat sich aller Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff, den man durch Wasser absorbiren läfst und der Kohlenstoff mit dem Chlor zu einer festen krystallinischen Masse, Chlorkohlenstoff, verbunden. Denselben Körper erhält man am bequemsten, wenn man in Chlorwasserstoffäther Chlor in grofsem Ueberschufs leitet und den Apparat einem starken Sonnenlichte aussetzt. Dieselbe Zersetzung findet Statt, wenn man durch das Chlorätherin, indem man es fortdauernd im Kochen erhält, Chlor streichen läfst. Mit Wasser abgespült und in

Aether aufgelöst, erhält man diese Verbindung, wenn man den Aether langsam verdampfen läfst, in farblosen, durchsichtigen Krystallen, die bei 160° schmelzen und bei 180° kochen. Der Chlorkohlenstoff ist geschmacklos; er hat einen aromatischen Geruch, ist in Wasser unlöslich und in Alkohol löslich. Mit Kupferoxyd verbrannt giebt er keine Spur von Wasser, er besteht aus 4C12Cl, sein spec. Gew. in Gasform wurde zu 8,162 gefunden; 1 M. desselben besteht also aus 1 M. Kohlenstoffgas und 3 M. Chlorgas.

Eigenschaften.

Zweifach-Chlorkohlenstoff, 4C8Cl.

Darstellung.

601. Zweifach-Chlorkohlenstoff. Läfst man den festen Chlorkohlenstoff in Gasform durch ein glühendes Porcellanrohr streichen, das mit kleinen Porcellanstückchen angefüllt ist, um den Dämpfen viele Berührungspunkte zu geben, so erhält man, indem ein Theil des Chlors durch die Hitze aus der Verbindung ausgeschieden wird, einen flüssigen Chlorkohlenstoff. Leichter und reiner erhält man ihn, wenn man zu einer weingeistigen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium den festen Chlorkohlenstoff in kleinen Mengen einträgt. Es findet eine heftige Einwirkung Statt, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Chlorkalium sich ausscheidet. Die Flüssigkeit destillirt man, und wenn man zum Destillat Wasser hinzusetzt, so sondert sich der Zweifach-Chlorkohlenstoff als farblose Flüssigkeit aus. Mit einer weingeistigen Kalilösung kann man den Dreifach-Chlorkohlenstoff ohne merkliche Veränderung destilliren.

Eigenschaften.

Der Zweifach-Chlorkohlenstoff hat ein spec. Gew. von 1,619 und kocht bei 122°. Er besteht aus 4C8Cl, das spec. Gew. seines Dampfes beträgt 5,724 (gefunden 5,82), 1 Maafs seines Gases besteht also aus 1 M. Kohlenstffg. und 2 M. Chlorg.; er ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Bringt man ihn in ein Gefäfs, das mit Chlorgas gefüllt ist, und setzt es dem Sonnenlichte aus, so verbindet er sich mit dem Chlor und der Dreifach-Chlorkohlenstoff wird wieder gebildet. Das Licht bringt also eine Verbindung des Chlors mit dem Zweifach-Chlorkohlenstoff

hervor, und die Hitze hebt diese wiederum auf, was sehr bemerkenswerth ist.

602. Einfach-Chlorkohlenstoff. Leitet man den festen Chlorkohlenstoff mehrere Male durch ein stark rothglühendes Rohr, so verdichten sich in dem kältesten Theile desselben seidenglänzende Nadeln, welche man in Aether auflöst und durch Sublimation reinigt, sie bestehen aus 4C4Cl. Bei der Destillation von Scheidewasser aus nicht angegebenen Beimengungen hat sich diese Verbindung einmal zufällig gebildet.

Einfach-Chlorkohlenstoff, 4C4Cl.

603. Vierfach-Chlorkohlenstoff. Leitet man zu Chloroform (s. oben p. 291) in einer tubulirten Retorte, die im Sonnenlichte steht, Chlorgas und destillirt die Flüssigkeit mehrere Male im Gasstrom, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht, schüttelt sie darauf mit Quecksilber, um freies Chlor wegzunehmen und destillirt sie, so ist ihr spec. Gew. 1,599; sie kocht bei 78°, besteht aus 2C8Cl, das spec. Gew. ihres Gases beträgt 5,3 (gefunden 5,24 und 5,41), 1 M. desselben enthält demnach $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstg. und 2 M. Chlorg. Mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erleidet sie keine Veränderung. Leitet man ihren Dampf durch ein lebhaft rothglühendes Rohr, so erhält man den Zweifach-, 4C8Cl, glüht das Rohr stärker, den Dreifach-Chlorkohlenstoff, 4C4Cl.

Vierfach-Chlorkohlenstoff, 2C8Cl. Darstellung. Eigenschaften.

Durch Einwirkung des Chlors auf Grubengas erhält man denselben Körper, wie mit dem Chloroform. Mengt man 1 Maafs Grubengas, welches man durch Zersetzung der Essigsäure durch Kali erhalten hat, mit 3 Maafs Chlorgas, so findet bald eine heftige Explosion Statt. Mengt man mit dem Grubengas ein gleiches Maafs Kohlensäure und setzt dann Chlor zu, oder verbindet man ein mit Chlor gefülltes Gefäfs durch ein enges Rohr mit einem Gefäfs, worin Grubengas enthalten ist, so findet die Einwirkung der Gase allmählig Statt und es bildet sich die ölartige Verbindung. Da sie sich auf dieselbe Weise mit dem Grubengas darstellen läfst, welches in

Er bildet sich auch durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas

stehenden Gewässern sich bildet, in denen vegetabilische Substanzen sich zersetzen, so ist dies ein Beweis, dafs das künstliche und natürlich vorkommende Gas identisch sind.

und von Chlor auf Schwefelkohlenstoff in der Glühhitze.

Derselbe Chlorkohlenstoff bildet sich, wenn man ein Gemenge von gasförmigem Chlor und Schwefelkohlenstoff durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, was am bequemsten geschieht, wenn man durch den Tubulus einer mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Retorte Chlor in diesen leitet und den Hals der Retorte mit einem Porzellanrohr verbindet. Durch Abkühlen der Producte erhält man ein Gemenge von Chlorschwefel und diesem Chlorkohlenstoff, welche man durch vorsichtiges Zusetzen von einer Kalilösung, wodurch der Chlorschwefel zersetzt wird, und durch Destillation trennt.

Bei Angabe der Anzahl der Atome in diesen Chlorkohlenstoffarten ist berücksichtigt worden, dafs die drei erstern zur Gruppe des Alkohols, die letztern zur Gruppe des Holzalkohols gehören.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Brom und dem Jod darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen.

Kohlenstoff und Schwefel.

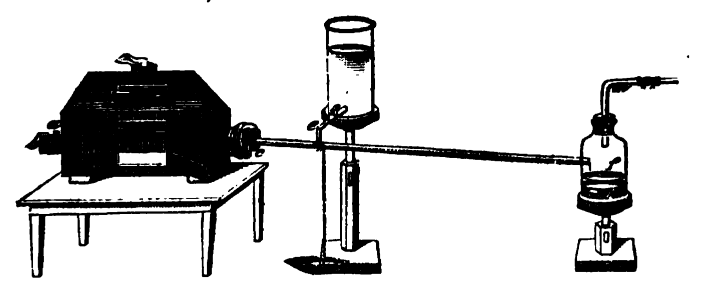
Schwefelkohlenstoff.

604. Schwefel und Kohlenstoff verbinden sich nur in einem Verhältnifs. Erhitzt man Schwefel und Kohle zusammen, so findet keine Verbindung Statt, der Schwefel wird verflüchtigt, und die Kohle bleibt zurück. Die

Darstellung.

Temperatur, bei welcher der Schwefel kocht, ist zur Verbindung der beiden Substanzen nicht hinreichend; wenn man aber stark glühende Kohlen mit Schwefeldämpfen in Berührung bringt, so geschieht die Verbindung sehr leicht. Man wendet dazu ein Porcellanrohr, oder besser ein Rohr von grauem Gufseisen an, welches man inwendig mit einer Thonkruste überzieht, indem man Thon mit Wasser zu einem Brei anrührt, diesen Brei in der

Röhre herumfliefsen läfst und das Rohr nachher erwärmt; wiederholt man dieses mehrere Male, so kann man die Kruste von getrocknetem Thon so stark erhalten, dafs das Eisen vom Schwefel nicht angegriffen wird. Man kann dazu ein Rohr von Gufseisen anwenden, welches 3 Fufs lang ist und 2 Zoll im Durchmesser hat. Das Rohr füllt man mit sehr gut ausgeglühten Kohlen und erhitzt es in einem länglichen Ofen bis zur Rothglühhitze. An dem einen Ende *b* verschliefst man das Rohr mit einem Kork. Oben am Rohr mufs man ein kleines Loch einbohren lassen, welches zum Eintragen des Schwefels dient, und durch einen kleinen Kork *a* sehr



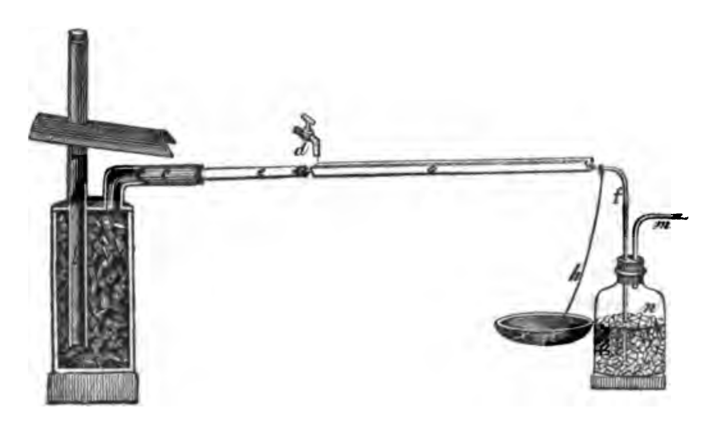
dicht verschlossen werden kann. Das andere Ende *c* verschliefst man gleichfalls mit einem grofsen Kork, durch welchen ein langes Glasrohr *o* geht. Die grofsen Körke müssen, damit sie luftdicht schliefsen, mit Leim gekocht werden. Das lange Glasrohr geht in eine geräumige Flasche, in welcher ein Loch angebracht ist, worin es mit einem Kork luftdicht eingepafst wird; die gewöhnliche Oeffnung der Flasche ist mit einem Kork verschlossen, in welchen das Glasrohr *m*, welches man zum Fenster hinausleitet, luftdicht eingepafst wird. Auf dem Boden der Flasche befindet sich etwas Wasser. Man kann, wenn man an dem Ende *c* ein sehr langes Rohr *o* anbringt, es entweder dadurch, dafs man fortdauernd Wasser darauf tröpfeln läfst, oder, welches viel besser ist, dadurch, dafs man es seiner ganzen Länge nach mit Eis oder Schnee umgiebt, hinreichend kalt erhalten; dadurch, dafs man

das Rohr nicht unter Wasser leitet, findet nirgends im Apparate ein Druck Statt. Durch das Loch *a* bringt man, wenn die Kohlen rothglühen, von Zeit zu Zeit Schwefelstücke hinein und verschliefst es jedesmal sogleich wieder. Der Schwefel schmilzt, fliefst zu den stärker erhitzten Theilen des Rohrs, welches man etwas geneigt in den Ofen legt, herunter, kocht und verwandelt sich darauf in Schwefelgas, welches über die glühenden Kohlen streicht und sich damit verbindet. Der gebildete Schwefelkohlenstoff wird in dem langen Glasrohr *o* verdichtet, aus welchem er in die Flasche *f* herunterfliefst und im Wasser untersinkt. Da die Kohlen immer etwas Wasserstoff zurück behalten, so verbindet sich der Schwefel gleichfalls damit zu einem gasförmigen Körper, welcher durch das Rohr *m* abgeleitet wird.

Bequemste Darstellungsweise des Schwefelkohlenstoffs.

In gröfserer Menge und bequemer erhält man den Schwefelkohlenstoff, wenn man einen Cylinder von Gufseisen von 1 Fufs Höhe mit Kohlen füllt, und ihn mit einem gut passenden Deckel von Gufseisen, worin das lange Rohr *b* und das gebogene Rohr *c* eingeschmolzen sind, luftdicht verschliefst. Den Cylinder stellt man in einen Ofen von der Gröfse, wie ich ihn bei der Darstellung des Phosphors (s. oben §. 67.) angeführt habe; mit dem krummen Rohr verbindet man vermittelst eines Korks das weite Rohr *e*, und mit diesem das enge und lange Rohr *f*, welches in die Flasche *n* hineingeht. Das Rohr *m* dient dazu, die Gasarten, welche sich nicht condensiren, durch's Fenster wegzuführen. Wenn der Cylinder roth glüht, so öffnet man von Zeit zu Zeit das Rohr *b*, welches mit einem Kork verschlossen wird, und wirft Schwefel hinein. Damit der heifse Luftzug beim Hineinwerfen nicht beschwerlich fällt, steckt man über das Rohr ein Eisenblech. Das Schwefelgas geht durch die glühenden Kohlen, verbindet sich damit, und der gebildete Schwefelkohlenstoff entweicht als Gas durch das krumme Rohr; der Schwefel, welcher davon mit fortgerissen wird, ver-

dichtet sich in dem weiten Rohr zugleich mit einem Theil



des Gases, und das Uebrige wird in dem engen Rohr *f* verdichtet, welches auf einer Rinne *o* liegt, auf welche an dem einen Ende aus einem gröfseren Gefäfs Wasser durch den Hahn *d* tröpfelt, das in der Rinne herunter und am andern Ende vermittelst des Bindfadens *h* in die Schaale *x* geleitet wird. Das Gefäfs *n* ist zur Hälfte mit zerstofsenem Eise gefüllt. Mit der Operation fährt man so lange fort, bis sich nur noch wenig Schwefelkohlenstoff bildet, welches ein Beweis ist, dafs die Kohlen verzehrt sind. Der Schwefelkohlenstoff, welchen man so gewinnt, enthält noch Schwefel aufgelöst; um ihn davon zu reinigen, destillirt man ihn auf dieselbe Weise, wie den rohen Aether (s. oben p. 241.). Wenn man $\frac{9}{10}$ des Schwefelkohlenstoffs abdestillirt hat, so kann man die zurückbleibende Menge in einer bedeckten Schaale allmählig verdampfen lassen, wobei sich schöne Schwefelkrystalle bilden. Sollte der Schwefelkohlenstoff noch Schwefelwasserstoff enthalten, so schüttelt man ihn mit kohlensaurem Bleioxyd.

Eigenschaften.

Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von einem höchst unangenehmen Geruch, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber in je-

dem Verhältnifs löslich ist. Sie hat ein specifisches Gewicht von 1,272, kocht bei 46°,6 und verdampft also sehr schnell. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme; Kohlensäure und schweflichte Säure bilden sich dabei. Mit glühenden Metallen in Berührung gebracht, wird der Schwefelkohlenstoff zerlegt, Kohle wird ausgeschieden und ein Schwefelmetall gebildet. Der Schwefelkohlenstoff löst Schwefel und Phosphor auf, und zwar vom Phosphor das Achtfache.

Zusammensetzung.

Der Schwefelkohlenstoff enthält 2 Atome Schwefel auf 1 At. Kohle. Nach der Zusammensetzung der Aetherschwefelkohlenstoffsäure (s. oben p.235) ist es nicht unwahrscheinlich, dafs 1 At. Schwefelkohlenstoff aus 2C4S bestehe. Das specifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffgases beträgt 2,64 (gefunden 2,670); in einem Maafs Schwefelkohlenstoffgas ist demnach $\frac{1}{3}$ M. Schwefelgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas enthalten.

Die Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Schwefelwasserstoff wird bei den Säuren (I,2.§. 309 p.237) und die mit dem Aether ist bei den Aetherarten (s. oben §. 269 p. 235) angeführt.

Schwefel, Kohlenstoff und Chlor.

605. Läfst man längere Zeit Schwefelkohlenstoff in einem mit Chlorgas gefüllten Kolben stehen, so verschwindet das Chlor, durch Wasser kann man den der Flüssigkeit beigemengten Chlorschwefel abscheiden und durch wiederholte Destillation und Trocknen über Chlorcalcium erhält man eine gelbe Flüssigkeit von 1,46 spec. Gew., die bei ungefähr 70° kocht und, mit Kali behandelt, sich in Vierfach-Chlorkohlenstoff, Schwefelkalium und kohlensaures Kali zerlegt, sie besteht aus CS2Cl oder vielleicht aus 2C8Cl+2C4S(=4·CS2Cl).

Schwefel, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff.

606. Uebergiefst man 1 Theil Schwefelkohlenstoff mit 16 Theilen eines Gemenges von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure dem Gewichte nach, so verwandelt sich der Schwefelkohlenstoff zuweilen in einigen Wochen, gewöhnlich aber nach mehreren Monaten, in eine krystallinische, kampherähnliche Masse,

welche, erhitzt, schmilzt und beim Erkalten wieder krystallisirt, stärker erhitzt, unverändert überdestillirt, in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, sich sublimirt wie Campher. Sie ist in Aether, Alkohol, in flüchtigen Oelen und in Schwefelkohlenstoff löslich; in Wasser ist sie unlöslich; mit Wasser gekocht, entweicht sie fast ganz unverändert, und ein geringer Theil zersetzt sich damit, indem Kohlensäure, schweflichte Säure und Chlorwasserstoffsäure sich bilden. Mit einer Kaliauflösung zersetzt sie sich vollständig, indem Chlorkalium, kohlensaures Kali und schweflichtsaures Kali gebildet werden. Mit diesen Zersetzungen stimmt auch die gefundene Zusammensetzung vollkommen überein; sie besteht darnach aus CS4Cl2O (CS4Cl2O und 4H2O = C2O, S2O und 4H4Cl). Wie man diese Bestandtheile mit einander verbunden zu denken hat, ergiebt sich weder aus der Bildung, noch aus der Zersetzung, welche dieser Körper erleidet. Wenn man feuchtes Chlorgas mit Schwefelkohlenstoff in Berührung bringt, so findet die Bildung der Krystalle noch rascher Statt.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan.

Stickstoff und Kohle in Berührung mit Kali, stark geglüht, verbinden sich.

607. Unmittelbar kann man Stickstoff und Kohle nicht verbinden; erhitzt man aber ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle in einem eisernen Rohr bis zum starken Glühen und leitet Stickstoffgas herüber, so entwickelt sich Kohlenoxydgas und Wasser zieht aus dem Rückstand Cyankalium aus. Wie man aus thierischen Substanzen, die Stickstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wenn man sie, nachdem sie schwach verkohlt worden sind, mit Eisen und kohlensaurem Kali schmilzt, Cyaneisenkalium, und daraus Cyanquecksilber erhält, wird später angeführt werden.

Das Cyan, 2N2C.

608. Wird trocknes Cyanquecksilber auf ähnliche Weise wie Quecksilberoxyd (s. oben §. 2.) erhitzt, so zerlegt

Darstellung, es sich, wie dieses, in metallisches Quecksilber und einen gasförmigen Körper, welcher aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, und dem man den Namen Cyan gegeben hat; zugleich wird ein kleiner Antheil dieser Verbindung zerlegt, aufserdem sublimirt sich auch etwas Cyanquecksilber unzersetzt.

Eigenschaften, Bei der gewöhnlichen Temperatur bildet das Cyan ein farbloses Gas, welches sich durch einen eigenthümlichen, stechenden Geruch auszeichnet. Durch Druck und Kälte kann man dieses Gas tropfbar-flüssig erhalten. Bringt man in das Ende *a* eines gebogenen Glasrohrs, welches man zugeblasen hat, Cyanquecksilber hinein, schmilzt das andere Ende zu, stellt dieses in kaltes Wasser, und erhitzt darauf das Cyanquecksilber, so sammelt sich, nachdem so viel Cyanquecksilber zersetzt worden, dafs sich ungefähr 4 Mal so viel Cyangas gebildet hat, als in das Rohr hineingeht, wenn das Rohr nicht verschlossen ist, in dem kalten Ende *b* tropfbar-flüssiges Cyan an; denn wird Cyangas so zusammengeprefst, dafs es nur ungefähr den vierten Theil des Raumes einnimmt, welchen es vorher einnahm, so fängt es an tropfbar-flüssig zu werden. Eine niedrige Temperatur bewirkt dasselbe; bei —18° wird das Cyangas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die ein specifisches Gewicht von 0,9 hat. 1 M. Wasser löst $4\frac{1}{2}$ M., und 1 M. Alkohol 23 M. Cyangas auf.

Zusammensetzung, Läfst man Cyangas durch ein Rohr, worin ein Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, glühend erhalten wird, streichen, und untersucht die gebildeten Gasarten, welche man leicht auffangen kann, so findet man, wenn man ein Stückchen Kali hineinbringt, welches die Kohlensäure absorbirt, dafs sie auf 1 M. Stickstoff 2 M. Kohlensäure enthalten; es besteht daher das Cyan aus 1 M. Kohlenstoffgas, dessen specifisches Gewicht 0,8297 beträgt, und 1 M. Stickstoff, dessen specifisches Gewicht 0,962 ist, welche sich, da das specifische Gewicht des Cyangases durch

Wägung zu 1,8604 gefunden worden ist, zu 1 M. verdichtet haben.

608. Das Cyan gehört, wegen der grofsen Anzahl von Verbindungen, welche es bildet, zu den wichtigsten Substanzen. Mit einigen Metallen verbindet es sich direct, Kalium z. B. brennt im Cyangase, wie im Sauerstoffgase, und bildet Cyankalium; mit anderen Metallen kann man es auf nassem Wege vereinigen. Diese Cyanverbindungen vereinigen sich wieder unter einander und sind den gewöhnlichen Salzen der Sauerstoffverbindungen zu vergleichen. Cyaneisen z. B. vereinigt sich mit Cyankalium, mit Cyancalcium, mit Cyanblei u. s. w. zu krystallisirbaren oder in Wasser unlöslichen Verbindungen, welche nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt sind; und eben so, wie Cyaneisen, liefert Cyanzink, Cyankupfer, Cyannickel, Cyangold und Cyanplatina ähnliche krystallisirbare oder in Wasser unlösliche Verbindungen mit anderen Cyanmetallen. Da das Cyan sich also in diesen Verbindungen dem Sauerstoff und dem Schwefel ganz ähnlich verhält, so hat man ihm, obgleich es aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht, einen eigenen Namen geben müssen, um seine Verbindungen bequemer benennen zu können. Der Name (*κύανος* oder *κυάνεος* heifst blau) ist von dem Berlinerblau hergenommen, worin Cyan mit Eisen verbunden ist.

Verbindungen desselben.

610. Die wässerige oder weingeistige Auflösung des Cyans färbt sich allmählig braun, eine schwarzbraune Substanz, S4N3C6H2O, setzt sich ab und in der Auflösung ist Kohlensäure, Oxalsäure, Cyanwasserstoff, Ammoniak und Harnstoff enthalten. Die schwarzbraune Substanz löst sich in Alkalien und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert niedergeschlagen; erhitzt, zersetzt sie sich in kohlensaures Ammoniak, 2N6H+C2O, und Paracyan, 2N2C, bleibt zurück, welches sich gleichfalls beim Erhitzen von Cyanquecksilber bildet. Sie löst sich in Salpetersäure mit gelber Farbe, Wasser schlägt daraus ein gelbes Pulver, Paracyansäure, 8C8N1O, nieder.

Es zersetzt sich mit Wasser.

Paracyan.

611. Erhitzt man Cyansilber, so entweicht die Hälfte des Cyans als Gas und zuletzt findet ein Verglimmen des Rückstandes Statt, welche durch eine innigere Verbindung der Elemente des Cyans bewirkt wird, durch die stärkste Hitze wird die Verbindung nicht weiter verändert. Salpetersäure löst den gröfsten Theil des Silbers auf. Löst man den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure und tröpfelt die klare braune Auflösung in kaltes Wasser, so scheidet sich Paracyan aus; es ist weder schmelzbar, noch flüchtig, in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure löslich, aus den Lösungen der beiden letztern Säuren wird es durch Wasser wieder gefällt; auch in Alkalien löst es sich, jedoch wahrscheinlich unter Zersetzung. Es ist naeh denselben Verhältnissen wie das Cyan zusammengesetzt.

Eigenschaften.

Ob eine Verbindung, die aus 6C8N besteht und Mellon genannt worden ist, und sich ähnlich wie Cyan verhalten, z. B. sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure verbinden soll, existire, müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Wenn man Cyanoxysulphid (s. I, 2. §. 312.) stark erhitzt, so bleibt das Mellon als gelbes Pulver zurück.

Die Verbindungen des Cyans mit dem Chlor, Brom und Jod, und insbesondere mit dem Sauerstoff, da das Studium derselben und der darauf folgenden Verbindungen durch diese Zusammenstellung erleichtert wird, werden hier gleich abgehandelt werden, die Cyanwasserstoffsäure dagegen passender bei den Wasserstoffsäuren. Schwefelcyan scheint für sich nicht zu bestehen, sondern nur in Verbindung mit Wasserstoff und Metallen, und zwar kommen Cyan und Schwefel in zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander verbunden vor (s. I, 2. p. 237 u. p. 240).

Cyan und Chlor, Brom und Jod.

Gasförmiges Chlorcyan.

612. Chlorcyan erhält man, wenn man 8 Grammen Cyanquecksilber, welches man zerreibt und befeuchtet, in

in einer Quartflasche, die mit Chlor gefüllt worden ist, einen halben Tag im Dunkeln stehen läfst; es bildet sich dabei Chlorquecksilber und gasförmiges Chlorcyan, welches von etwas zugesetztem Wasser aufgelöst wird; diese Auflösung unterwirft man in einer kleinen Retorte, die man mit einem Chlorcalciumrohr und einem bis —20° abgekühltem Gefäfs verbindet, der Destillation. Es ist bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, bei —12° wird es flüssig, bei —15° fest und krystallisirt. Das Gas ist farblos und von einem sehr unangenehmen Geruch. Alkohol absorbirt davon 100, Wasser 25 Maafs. Im Wasser zersetzt es sich nicht; wird das Wasser gekocht, so entweicht es unverändert. Das Gas hat ein spec. Gew. von 2,13 und 1 Maafs desselben besteht aus ½ M. Cyan- und ½ M. Chlorgas.

Eigenschaften.

Flüssiges Chlorcyan.

613. Setzt man eine concentrirte Auflösung von Cyanquecksilber in Wasser in einer Flasche, welche mit Chlor gefüllt ist, dem Sonnenlichte aus, so erhält man eine gelbe ölartige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so wird, indem Stickstoff und Kohlensäure entweichen, ein krystallinischer Körper ausgeschieden.

Festes Chlorcyan, $Cy^3 Cl^3$.

Darstellung aus Cyanwasserstoff,

614. Wenn man in eine Quartflasche, welche man mit trocknem Chlorgase gefüllt hat (s. p. 76.), 1 Gramme wasserfreien Cyanwasserstoff (Blausäure) dem Sonnenlichte aussetzt; so bildet sich Chlorwasserstoff und an die Wände der Flasche setzt sich eine krystallinische Substanz an, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber löslich ist, und aus diesen Auflösungen durch Wasser gefällt wird. Sie schmilzt bei 140°, kocht bei 190° und besitzt einen scharfen mäuseartigen Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist 1,32, im gasförmigen Zustande 6,39; ein Maafs derselben besteht demnach aus 1½ M. Cyangas und 1½ M. Chlorgas. Sie enthält also Cyan

und Chlor in demselben Verhältnisse wie die gasförmige Verbindung, jedoch um das Dreifache verdichtet.

aus Schwefelcyankalium.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man über Schwefelcyankalium (s. I, 2. p. 237. §. 310. p. 238. §. 311.) Chlor leitet. Mit dem Chlorschwefel geht Chlorcyan über; aufserdem sublimirt sich das Chlorcyan, wenn man am Ende der Operation die Temperatur erhöht, im Halse der Retorte in Nadeln; sublimirt man diese in einer Retorte, wodurch man fortdauernd Chlor streichen läfst, so erhält man die Verbindung rein. Mit warmem Wasser zersetzt sie sich in Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure, während das gasförmige Chlorcyan sich mit Wasser unter Einwirkung der Alkalien in Cyansäure und ein Chlormetall zerlegt, woraus man schliefsen mufs, dafs 1 Atom des ersteren aus $Cy^3 Cl^3$ und des letzteren aus $CyCl$ besteht. Mit wässerigem Ammoniak übergossen oder in trocknem Ammoniakgase ändert es sich in ein weifses Pulver um, welches noch näher untersucht zu werden verdient.

Bromcyan, $Cy Br$.

615. **Bromcyan** entsteht, wenn man 2 Theile Cyanquecksilber und 1 Theil Brom in eine künstlich erkaltete Retorte bringt und destillirt. Bei 40° ist es gasförmig; unter diese Temperatur erkaltet, erhält man es in farblosen Krystallen. Es löst sich in Alkohol und Aether auf; durch starke Basen wird es, wie dieses auch beim Chlorcyan der Fall ist, zerlegt. Im gasförmigen Zustande hat es ein specifisches Gewicht von 3,607; 1 M. besteht aus $\frac{1}{2}$ M. Cyangas und $\frac{1}{2}$ M. Bromgas; mit den Alkalien zerlegt es sich in ein Brommetall und ein cyansaures Salz. Die Verbindung kann man leicht und gefahrlos darstellen, wenn man in einem Glasrohr zu Cyanquecksilber, welches man mit Wasser übergiefst, Brom und Salzsäure hinzusetzt. Man mufs, wenn die Flüssigkeit roth gefärbt erscheint, noch etwas Cyanquecksilber und Chlorwasserstoffsäure hinzusetzen, und bei der Einwirkung der Substanzen auf einander das Rohr sehr kalt erhalten. Taucht man das Ende *a*, nachdem man die Spitze *b*, um

die Verbreitung der giftigen Dämpfe zu verhüten, zugeschmolzen hat, in warmes Wasser, so setzen sich an die oberen Theile des Glasrohrs sogleich Krystalle an.

Chlor- und Bromcyan verbinden sich mit Ammoniak.

616. Leitet man Ammoniakgas zum Chlor- und Bromcyan, so verbinden sie sich damit, das gasförmige Chlorcyan zu weifsen krystallinischen Körnchen, $2(\overline{N}H^3)+\overline{Cy}\,\overline{Cl}$, welche durch Wasser und Salzsäure nur unbedeutend verändert werden. Das Bromcyan geht zwei Verbindungen mit dem Ammoniak ein, eine flüssige, $6(\overline{N}H^3)+\overline{Cy}\,\overline{Br}$, welche man bei einem Ueberschufs von Ammoniak erhält und die, der Luft ausgesetzt, Ammoniak abgiebt, indem sich die zweite Verbindung, $2(\overline{N}H^3)+\overline{Cy}\,\overline{Br}$, in weifsen Nadeln ausscheidet. Diese verändert sich nicht an der Luft, löst sich in Wasser, ohne sich in brom- und cyanwasserstoffsaures Ammoniak zu zersetzen.

Jodcyan, $\overline{Cy}\,J$.

617. Jodcyan erhält man, wenn man 1 Th. Cyanquecksilber gelinde mit $1\frac{1}{2}$ Th. Jod erhitzt, am besten in einer Retorte mit langem Halse, welche man in einem Oelbade bei einer Temperatur von 135° erhält. Es bildet sich Jodquecksilber und Jodcyan, welches in feinen, weifsen Nadeln sublimirt. In kleineren Quantitäten erhält man es recht leicht, wenn man Cyanquecksilber in einem an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasrohre mit etwas Wasser übergiefst, Jod hinzusetzt, und das Wasser bis zum Kochen erhitzt; im oberen Theile des Rohres setzen sich alsdann die Krystalle an. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und enthält $\frac{1}{2}$ M. Jodgas auf $\frac{1}{2}$ M. Cyangas.

Cyan und Sauerstoff.

Cyan verbindet sich mit dem Sauerstoff zu zwei isomerischen Säuren.

618. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Cyan nur in einem Verhältnifs, 1 M. Sauerstoffgas nämlich mit 2 M. Cyangas. Direct kann man diese Verbindungen nicht hervorbringen; auf indirectem Wege erhält man 2 verschiedene Säuren, welche ganz gleich zusammengesetzt sind, aber in ihren Eigenschaften eine auffallende Verschiedenheit zeigen. Die eine dieser Säuren hat man

Knallsäure, die andere Cyansäure genannt; diese letzte Substanz ist für die Theorie der Chemie durch die mannigfaltigen Verbindungen und Zerlegungen, welche sie erleidet und veranlafst, eine der wichtigsten; sehr wahrscheinlich hat auch die Cyansäure diese Zusammensetzung.

Darstellung der Knallsäure, Ċy, vermittelst salpetersauren Silberoxyds oder Quecksilberoxyduls;

619. **Knallsäure.** Löst man salpetersaures Silberoxyd in sehr wenig Wasser oder Quecksilberoxyd in Salpetersäure auf, und setzt zu dieser Auflösung Alkohol und nachher rauchende Salpetersäure, so entsteht bei einer gelinden Erwärmung der Flüssigkeit ein starkes Aufbrausen, man bemerkt durch den Geruch eine Entwickelung von Salpeteräther, und aus der Flüssigkeit sondert sich ein krystallinisches Pulver aus; kocht die Flüssigkeit zu stark, so dämpft man dieses durch einen Zusatz von kaltem Alkohol. Der Niederschlag besteht aus knallsaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, welche beide nur sehr wenig in Wasser oder Alkohol löslich sind. Mit anderen metallischen Salzen gelingt die Darstellung dieser Verbindungen wahrscheinlich nicht, weil ihre knallsauren Salze sehr leicht löslich sind, und wenn sie sich auch bilden, da sie in der Flüssigkeit bleiben, wiederum zerstört werden. Mit 2 bis 3 Gran salpetersauren Silberoxyds kann man eine hinreichende Menge des knallsauren Salzes sich verschaffen, um die wichtigen Erscheinungen, welche die Säure hervorbringt, zu studiren; die Darstellung einer gröfseren Quantität ist mit solcher Gefahr verbunden, dafs sie zu vielen Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Das knallsaure Silberoxyd bringt man, sobald es sich vollständig ausgeschieden hat, auf's Filtrum, welches man, während es noch nafs ist, in kleine Stücke zerreifst. Die Darstellung des knallsauren Quecksilberoxydul geschieht mit besondern Vorsichtsmaafsregeln in den Fabriken, um es zur Verfertigung von Percussionshütchen anzuwenden, worauf ich beim Quecksilbersalze (s. II, 2. p. 392.) besonders zurückkommen werde.

sie ist mit grofser Gefahr verbunden,

weil ihre Salze heftig

Durch eine etwas erhöhte Temperatur, durch Druck, durch gelindes Reiben, durch die unbedeutendsten Um-

stände detoniren die knallsauren Salze sehr heftig, indem sie sich zerlegen, und zwei gasförmige Substanzen, Stickstoffgas und Kohlenoxydgas, aus dem festen Körper in einem Augenblick sich entwickeln.

detoniren.

Zersetzung der Knallsäure.

Die Knallsäure kann für sich nicht existiren; trennt man sie durch eine stärkere Säure, so zersetzt sie sich, und zwar in Cyanwasserstoffsäure, Ammoniak und Kohlensäure, wenn man eine Sauerstoffsäure anwendet; dagegen giebt sie, durch eine Wasserstoffsäure ausgetrieben, Cyanwasserstoffsäure und eine eigenthümliche Verbindung des Radicals der Wasserstoffsäure mit Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Diese Verbindungen sind jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Salze derselben.

Die Knallsäure kann man leicht an andere Metalloxyde übertragen, wenn man knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxyd mit Wasser anrührt, und ein Metall hineinstellt, welches gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, als Silber oder Quecksilber, z. B. Eisen, Zink, Kupfer. Setzt man zu knallsaurem Silberoxyd eine Auflösung von Kali, Natron, Baryt- oder Kalkerde hinzu, so wird die Hälfte des Silberoxyds ausgeschieden, und in der Auflösung ist ein leichtlösliches Doppelsalz enthalten, durch einen Zusatz von einem Ueberschufs dieser Basis wird, wie bei dem unterschweflichtsauren Doppelsalze, kein Silberoxyd mehr ausgeschieden; setzt man eine Säure zu der Auflösung dieser Doppelsalze, so fällt zuerst saures knallsaures Silberoxyd nieder. Da die übrigen knallsauren Salze eben so detoniren, wie das knallsaure Silberoxyd, so liegt die detonirende Eigenschaft also nicht in der Basis. Das knallsaure Silberoxyd besteht aus $\dot{A}g\,\dot{C}y$.

Zusammensetzung.

Darstellung der Cyansäure, $\dot{C}y$, aus Cyangas und Baryt-

620. Cyansäure. Diese Säure erhält man auf verschiedene Weise. Sie bildet sich, wenn man Cyan zu Baryterde, welche man mit Wasser anrührt, treten läfst, indem sich Cyanbarium und cyansaure Baryterde bilden, also eine ganz ähnliche Zersetzung erfolgt, als

erdehydrat, wenn Chlor, Jod oder Brom mit Baryterde zusammengebracht werden; auch entsteht sie, wenn kohlensaures Kali mit Cyan oder Cyanverbindungen erhitzt wird, und wenn man Cyaneisenkalium auf einem Eisenblech beim Zutritt der Luft röstet und zuletzt die Temperatur bis zum Rothglühen steigert. Am besten erhält man sie, wenn man gleiche Theile wasserfreies Cyaneisenkalium und Mangansuperoxyd innig mit einander mengt und bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Die erkaltete Masse, welche man sehr fein pulvert, kocht man mit Weingeist von 0,84 spec. Gew. Aus der heifsen Flüssigkeit, welche man schnell filtrirt, sondert sich das cyansaure Kali in krystallinischen Schuppen aus, und das ausgezogene Pulver kocht man mit demselben Weingeist so oft aus, als sich daraus etwas beim Erkalten aussondert. In absolutem Alkohol ist das cyansaure Kali unlöslich; in Wasser aufgelöst und feucht aufbewahrt, zersetzt es sich sehr bald. Einige schwerlösliche Salze, z. B. cyansaures Bleioxyd oder cyansaures Silberoxyd, werden nicht so leicht zerlegt als das Kalisalz.

aus dem Cyaneisenkalium.

Zersetzung und Zusammensetzung der Cyansäure.

Versucht man, die Cyansäure durch irgend eine stärkere Säure auszutreiben, so bildet sich saures kohlensaures Ammoniak, indem die Cyansäure und zugleich Wasser zerlegt werden; wendet man einen Ueberschufs an Säure an, so entwickelt sich Kohlensäure, und das Ammoniak verbindet sich mit der Säure. Da man die Zusammensetzung des sauren kohlensauren Ammoniaks durch andere Versuche kennt, so kann man daraus die Zusammensetzung der Cyansäure berechnen, wenn man nämlich den Sauerstoff und Wasserstoff, welcher durch die Zersetzung des Wassers hinzugekommen ist, abzieht; $2C4O + 2N6H = 2N2C1O$ und $6H3O$. Das cyansaure Kali, in Berührung mit Wasser, oder darin aufgelöst, zerlegt sich in Ammoniak und saures kohlensaures Kali. Aus dieser Zersetzung findet man, da in dem sauren kohlensauren Kali der Sauerstoff der Kohlensäure zu dem des Kali's wie 4 : 1 sich verhält, dafs

der Sauerstoff der Säure und der Basis in den cyansauren Salzen einander gleich ist; $KO + 2N 2C 1O$ und $6H 3O = KO + 2C 4O$ und $2N 6H$.

621. Mit Wasser chemisch verbunden kann man die Cyansäure erhalten, wenn man die Cyanursäure (s. unten p. 463. §. 624.) der Destillation in einer Retorte unterwirft, welche man mit einer Vorlage verbindet, die mit einer kaltmachenden Mischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist. Es verdichtet sich darin eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, der Essigsäure ähnlichem Geruch, wovon ein Tropfen, auf die Haut gebracht, sogleich unter heftigen Schmerzen eine weiſse Blase hervorbringt. Nimmt man die Flüssigkeit aus der kaltmachenden Mischung heraus, so ändert sie sich, ohne daſs etwas hinzukommt oder fortgeht, unter fortdauerndem Kochen, welches, indem sie sich zugleich dabei erwärmt, zuweilen mit heftigen Explosionen verbunden ist, zuerst in eine breiartige und zuletzt in eine weiſse, trockene, schwammige, geruchlose Substanz um. Leitet man den Dampf der Cyansäure in Wasser, so wird er absorbirt, die Flüssigkeit reagirt sauer, zersetzt sich aber bald unter Aufbrausen und fängt an alkalisch zu reagiren, indem Kohlensäure und Ammoniak sich bilden, wie bei der Zersetzung eines cyansauren Salzes durch eine Säure. Aus der abgedampften Auflösung erhält man noch Harnstoff, welcher durch die Einwirkung des gebildeten Ammoniaks auf einen unzersetzten Theil der Cyansäure entsteht, und die erwähnte feste Substanz. Leitet man den Dampf aber in ein Stückchen Eis, so schmilzt dieses rasch, es findet nur eine geringe Entwickelung von Gasblasen Statt und die Flüssigkeit riecht stark nach Cyansäure.

Wasserhaltige Cyansäure. Darstellung. Eigenschaften. Sie zerlegt sich mit Wasser schnell in Kohlensäure und Ammoniak, oder für sich

622. Die weiſse Substanz, in welche die wasserhaltige Cyansäure sich umändert, ist unlöslich in Wasser, in Salpetersäure und in Salzsäure, und wird weder von gewöhnlicher, noch von rauchender Salpetersäure zersetzt; mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt, wird sie vollständig zerlegt, Kohlensäure entwickelt sich,

in eine feste Verbindung von derselben Zusammensetzung.

und Ammoniak bleibt bei der Schwefelsäure zurück. Es findet also dieselbe Zerlegung, wie bei der Cyansäure, Statt. Eine Analyse dieser Substanz mit Kupferoxyd gab übrigens dieselbe Zusammensetzung, wie bei der wasserhaltigen Cyansäure oder der Cyanursäure. In einer Kaliauflösung löst sie sich leicht auf, und beim Abdampfen erhält man daraus dasselbe Kalisalz, welches aus einer Auflösung der Cyanursäure in Kali herauskrystallisirt, so dafs sie sich also wieder in Cyanursäure umgeändert hat. Der Destillation unterworfen, giebt sie wasserhaltige Cyansäure.

Vielleicht ist diese Verbindung, wie ich weiter unten anführen werde, als ein Amid anzusehen.

Cyanäther? Darstellung,

623. Cyanäther. Leitet man das Gas der flüssigen Cyansäure in wasserfreien Alkohol, so wird es rasch und vollständig, unter Entwickelung von vieler Wärme, absorbirt; aus dem Alkohol sondert sich eine krystallinische Verbindung aus, welche beim Erkalten desselben sich noch vermehrt. Durch Abwaschen mit Alkohol erhält man sie rein, und durch Auflösen in kochendem Alkohol, welchen man mit Aether versetzt, und durch langsames Erkalten der Auflösung in bestimmbaren Krystallen, welche in kaltem Wasser fast ganz unlöslich sind, sich in kochendem Wasser langsam auflösen und beim Erkalten desselben

Eigenschaften,

sich wiederum ausscheiden. Erhitzt, schmilzt diese Verbindung; einem heifsen Luftstrom ausgesetzt, verflüchtigt sie sich und zeigt beim Erkalten dieselbe Erscheinung wie die Benzoësäure. In einer Retorte erhitzt, zersetzt sie sich, Alkohol geht über, und Cyanursäure bleibt zurück, wovon nur ein geringer Theil zersetzt wird. Von einer heifsen Kaliauflösung wird sie in Alkohol und Cyansäure, welche sich mit dem Kali verbindet, zerlegt. Diese

Zusammensetzung desselben.

Verbindung besteht aus $2N\,4C\,8H\,3O$, oder aus wasserhaltiger Cyansäure, $2N\,2C\,1O + \dot{H}$, und Alkohol, $2C\,6H\,1O$ $\left(\frac{4C\,12H\,2O}{2}\right)$. Sie ist geruch- und geschmacklos, und dürfte, sowohl mehrerer anderer Eigenschaften, als auch

besonders ihrer Zusammensetzung wegen, wohl nicht zu den Aetherarten gerechnet, aber wohl mit dem Traubenzucker verglichen werden können; über die Art ihrer Zusammensetzung läfst sich jedoch noch nichts entscheiden.

624. Cyanursäure. Unterwirft man den Harnstoff (s. unten §. 629.), 2C4N8H2O, der Destillation, so geht Ammoniak über; unterbricht man die Destillation, wenn ein weifser Körper, die Cyanursäure, anfängt sich auszuscheiden, so besteht der Rückstand aus einem Ammoniaksalze; setzt man die Destillation fort, so lange Ammoniak übergeht, so bleibt ein weifser oder gelblichweifser Körper, die Cyanursäure, zurück, und diese enthält gewöhnlich noch etwas Ammoniak. Man erhält sie leicht rein, wenn man sie in heifser Schwefelsäure, wozu man so lange Salpetersäure hinzusetzt, bis die fremden Beimengungen zerstört sind, auflöst, und durch Wasser aus dieser Auflösung herausfällt. In Wasser aufgelöst, erhält man sie in schönen Krystallen, wenn man die heifse Auflösung auf einer warmen Sandkapelle erkalten läfst. Die Krystalle, der Luft ausgesetzt, verlieren 21⅗ p. C. Wasser, indem sie dabei zerfallen. Läfst man die Säure aus einer heifsen gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure krystallisiren, so erhält man Krystalle, die kein Krystallisationswasser enthalten und sich nicht an der Luft verändern; sie enthalten 2C2H2O auf 2N, also 2N und 6H weniger als der Harnstoff, welche bei der Destillation des Harnstoffs sich zu Ammoniak, das entweicht, verbinden. Da bei der Destillation der Cyanursäure sich wasserhaltige Cyansäure bildet, so versteht es sich von selbst, dafs, wenn man die Destillation des Harnstoffs zu weit fortsetzt, man durch Einwirkung dieser Säure auf das übergegangene Ammoniak cyansaures Ammoniak und regenerirten Harnstoff erhalten kann.

Cyanursäure. Darstellung aus Harnstoff, Eigenschaften, Zusammensetzung.

Die Säure bildet sich gleichfalls, wenn man festes Chlorcyan (s. oben §. 611.) mit Wasser übergiefst und damit eine Zeit lang bei einer Temperatur von 50—60° in Berührung läfst; die Krystalle verschwin-

Cyanursäure, durch Zerlegung von Chlorcyan gebildet.

den, ohne dafs sich eine Gasart entwickelt, und im Wasser ist Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure enthalten, $3\overline{Cy}\,3\overline{Cl}$ und $6H\,3O = 3\overline{Cl}\,3\overline{H}$ und $3\overline{Cy}\,3O$. Hieraus würde folgen, dafs die Cyanursäure zur Cyansäure wie das feste Chlorcyan zum flüssigen sich verhalte, und 1 Atom derselben $6C\,6N\,3O$ enthalte, welches auch durch ihr Verhalten gegen Basen wahrscheinlich gemacht wird.

Cyanursaure Salze.

Fällt man cyanursaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, versetzt die Flüssigkeit mit Ueberschufs von Ammoniak, kocht sie mit dem Niederschlag und wäscht diesen mit heifsem Wasser aus, so besteht er, vollständig getrocknet, aus $3\dot{Ag} + 6C\,6N\,3O$; man kann ihn bis 300° erhitzen, ohne dafs er verändert wird. Verfetzt man eine heifse concentrirte Auflösung von Cyanursäure mit etwas Kali, so scheidet sich ein schwerlösliches krystallinisches Salz aus, $(\dot{K} + 2\overline{H}) + 6C\,6N\,3O$; löst man dieses in Kalilauge auf, versetzt die Lösung mit Alkohol, so scheiden sich weifse Nadeln aus $(2\dot{K} + \overline{H}) + 6C\,6N\,3O$. Selbst wenn man Cyanursäure mit Kali sättigt, scheidet sich ein saures Salz aus. Die Kalisalze geben, ohne sich zu zersetzen, kein Wasser ab, sie schmelzen beim Erhitzen, ein Theil der Cyanursäure wird zersetzt, ein anderer bleibt als Cyansäure zurück. Ein Atom dieser Säure würde demnach aus 3 At. Cyan und 3 At. Sauerstoff bestehen, also gleich 3 At. Cyansäure sein und das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zu dem der Säure ist so, als wenn 3 At. Cyansäure sich zu 1 Atom Säure vereinigt hätten, ohne ihre Sättigungscapacität zu verändern. Die Krystalle der Säure, welche an der Luft kein Wasser abgeben, würden demnach aus $3\overline{H} + 6C\,6H\,3O$ und die fatescirenden aus $3\overline{H} + 6C\,6N\,3O + 4\overline{H}$ bestehen. Sehr bemerkenswerth ist es, dafs, wenn man gepulvertes cyansaures Kali mit concentrirter Essigsäure übergiefst, es zu einem festen Brei gesteht, aus welchem man durch Auflösen in Wasser und Neutralisiren mit Kali cyanursaures Kali erhält.

Die sogenannte Cyanilsäure, welche man erhält, wenn man das Melon mit Salpetersäure kocht, und welche dieselbe Krystallform und Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat und, erhitzt, dieselben Produkte liefert, ist höchst wahrscheinlich Cyanursäure.

Cyanilsäure ist Cyanursäure.

Die Gruppe der Amide.

625. Die Verbindungen dieser Gruppe kann man theils willkührlich darstellen, theils kommen sie fertig gebildet in der organischen Natur vor. Im ersten Fall ist gewöhnlich die Bildung dadurch bedingt, dafs Ammoniak unter solchen Umständen mit einer Sauerstoffsäure zusammenkommt, dafs das Wasser, welches es aufnehmen mufs, um Basis zu werden, nicht vorhanden ist und durch eine andere Verwandtschaft die Bildung von Wasser prädisponirt wird. Da, wo das Ammoniak an die Säure sich anlegt, scheidet sich 1 At. Wasser aus und es tritt hier also ganz dasselbe Verhältnifs ein wie bei den Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit den Kohlenwasserstoffarten, also wie mit Schwefelsäure und Benzin (s. oben p. 150. §. 174), oder Salpetersäure und Naphtalin (s. oben p. 407. §.535 f.) Ein Atom Ammoniak verbindet sich mit 1 At. der Säure, indem 1 At. Wasser ausgeschieden wird, zu einer indifferenten Verbindung, die man ursprünglich Amid genannt hat, z. B. Oxalsäure mit Ammoniak zu Oxamid. Mit einem Amid kann sich 1 At. einer Säure vereinigen und es bildet sich eine Säure, deren Capacität sich nach der Quantität der Säure richtet, so wie Sulphobenzid sich mit Schwefelsäure zu Benzinschwefelsäure vereinigt, so vereinigt sich Oxamid mit Oxalsäure zu Oxaminsäure. Auch können an 1 At. Ammoniak sich mehrere Atome Säure anlegen und für jedes Atom Säure kann 1 At. Wasser austreten, bis zuletzt, wenn 3 Atome zugetreten sind, kein Wasserstoff des Ammoniaks mehr vorhanden ist; so ist es bei der Euchronsäure (s. unten §. 638). Diese Thatsa-

Die Amide bestehen aus 1 At. Ammoniak und 1 At. einer Sauerstoffsäure weniger Wasser,

sie können sich mit Säuren zu sauren Verbindungen vereinigen.

chen sind so wichtig für die Entwickelung der Theorie der Chemie, dafs sie hier angeführt werden mufsten. Es geht aus ihnen als sehr wahrscheinlich hervor, dafs die Atome der Säure und des Ammoniaks in derselben Lage gegen einander in diesen Verbindungen sich befinden wie vorher.

Darstellung des Oxamids,

626. Oxamid. Löst man Oxaläther in Alkohol auf und setzt zu der Auflösung Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich ein weifses Pulver, das Oxamid, aus. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether sehr wenig löslich. Einem heifsen Luftstrome ausgesetzt, verflüchtigt es sich; in einer Retorte destillirt, wird es zum Theil zersetzt, zum Theil unverändert sublimirt. Das Oxamid besteht aus 2N4H2C2O. Mit Schwefelsäure im Ueberschufs erhitzt, zerlegt es sich in Ammoniak, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und in ein Gasgemenge, wovon die eine Hälfte aus Kohlenoxydgas (1 M. Kohlenoxydgas $=\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas $+\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas), die andere Hälfte aus Kohlensäure (1 M. Kohlensäuregas $=\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas $+$ 1 M. Sauerstoffgas) besteht. Mit einer concentrirten Auflösung von Kali behandelt, bildet sich Oxalsäure, 2C3O, welche sich mit dem Kali verbindet, und Ammoniak, 2N6H, entwickelt sich. Aufser dem Ammoniak und der Oxalsäure, welche sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, stets in gleiche Maafse Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt, bildet sich kein anderer Körper. Erhitzt man Oxamid mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr bis 200°, so nimmt es Wasser auf und ändert sich in neutrales oxalsaures Ammoniak um.

Zusammensetzung,

Zerlegung desselben.

Da der Oxaläther (s. oben §. 225.) aus Oxalsäure, 2C3O, und Aether, 4C10H1O, besteht, so verbindet sich also das Ammoniak mit der Oxalsäure zu Oxamid und Wasser, welches letztere sich mit dem Aether zu Alkohol vereinigt. Sowohl durch Synthese als Analyse kann man daher beweisen, dafs das Oxamid aus einer neutralen Verbindung von Oxalsäure und Ammoniak besteht, aus

welcher 2H und 1O als Wasser sich ausgeschieden haben.

Es bildet sich bei Destillation des oxalsauren Ammoniaks.

Oxamid bildet sich aufserdem noch, aber nur in geringer Menge, wenn man neutrales oxalsaures Ammoniak der Destillation unterwirft. Versetzt man andere Aetherarten, z. B. Essigäther, Benzoëäther u. s. w., auf ähnliche Weise mit Ammoniak, so erhält man keine dem Oxamid entsprechende Verbindung.

Aetheroxamid (Oxamethan). Darstellung,

627. Aetheroxamid. Setzt man zu einer Auflösung von Oxaläther in Alkohol vorsichtig Ammoniak in kleinen Mengen hinzu, bis ein Niederschlag, welcher Oxamid ist, sich zu bilden anfängt, so ist in der Auflösung eine eigenthümliche Verbindung enthalten, wovon man einen Theil, wenn man sie stehen läfst, den andern Theil beim Verdampfen in grofsen und schönen Krystallen erhält. Mit verschiedenen Salzen, z. B. mit essigsaurem Bleioxyd, gekocht, welche bei der Siedhitze durch ätheroxalsaures Kali gefällt werden, indem die Aetheroxalsäure sich zerlegt und oxalsaures Blei gebildet wird, giebt sie keinen Niederschlag. Sie besteht aus 8C 14H 2N 6O oder aus einer neutralen Verbindung von Aetheroxalsäure, welche aus Oxalsäure, 2C 3O, und Oxaläther, 4C 10H 1O + 2C 3O besteht, und Ammoniak, 2N 6H, weniger Wasser, 2H 1O. Wenn man sie mit Ammoniak im Ueberschufs übergiefst, und nach dem Verdampfen der Flüssigkeit das Gewicht des gebildeten Oxamids bestimmt, so findet man diese Zusammensetzung bestätigt. Diese Substanz verhält sich also zur Aetheroxalsäure, wie das Oxamid zur Oxalsäure.

Eigenschaften.

Holzätheroxamid.

628. Holzätheroxamid. Läfst man zu oxalsaurem Holzäther, 2C 6H 1O + 2C 3O, indem man ihn bis zum Schmelzen erhitzt und dann bei derselben Temperatur erhält, so lange Ammoniakgas strömen, als noch davon absorbirt wird, so bildet sich eine feste Masse, welche man, wenn man sie in kochendem Alkohol auflöst und die Auflösung erkalten läfst, rein und in Kry-

stallen erhält. Diese Krystalle bestehen aus 6C10H2N6O, oder aus einer neutralen Verbindung von Holzätheroxalsäure, welche aus Oxalholzäther, 2C6H1O + 2C3O, und Oxalsäure, 2C3O zusammengesetzt ist, und aus Ammoniak, 2N6H, weniger Wasser; diese Verbindung verhält sich also zum Holzäther, wie das Aetheroxamid zum Aether. Die Holzätheroxalsäure ist noch nicht bekannt.

Oxaminsäure. Darstellung.

629. Oxaminsäure. Erhitzt man entwässertes zweifach oxalsaures Ammoniak in einer tubulirten Retorte in einem Chlorzinkbade, so schmilzt es zuerst und zersetzt sich, indem es unter starker Gasentwickelung sich aufbläht. Zuerst entweichen dieselben Zersetzungsproducte wie bei der Zersetzung der Oxalsäure; hört die Gasentwickelung auf und beginnt kohlensaures Ammoniak sich zu entwickeln, so muſs man die Operation unterbrechen. Den Rückstand löst man in Wasser auf, gefärbtes Oxamid bleibt ungelöst zurück und die Auf-

Eigenschaften.

lösung fällt die Barytsalze nicht, nur in concentrirten Auflösungen derselben bringt sie einen krystallinischen Niederschlag hervor, den man in kochendem Wasser löst; aus der Lösung scheidet sich das Barytsalz beim Erkalten in deutlichen Krystallen aus. Mit Alkalien entwickelt dieses Salz Ammoniak und oxalsaures Alkali bildet sich und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entwickelt sich Kohlenoxydgas und Kohlensäure, indem schwefel-

Salze derselben.

saures Ammoniak sich bildet. Das entwässerte Barytsalz besteht aus $\dot{Ba} + 2N4H4C5O (= \dot{Ba} + (2C3O + 2N4H2C2O))$, die Krystalle enthalten 3 At. Krystallwasser. Fällt man die Auflösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniak, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung das oxaminsaure Ammoniak in kleinen Prismen, $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}} + (2C3O + 2N4H2C2O)$; fällt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen gallertartigen Niederschlag, welcher sich in der erhitzten Flüssigkeit vollständig auflöst, beim Erkalten sondern sich Krystallnadeln aus, welche, bis zur Zersetzung erhitzt, kein Was-

ser abgeben und aus Åg+(2C 3O+2N 4H 2C 2O) bestehen. Versetzt man eine concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Schwefelsäure, so scheidet sich die Säure als ein weifses, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver, Ḣ+2C 3O+2N 4H 2C 2O, aus. Bei 100° ändert sich die in Wasser gelöste Oxaminsäure vollständig in zweifach oxalsaures Ammoniak um.

Setzt man zu einer kochenden Auflösung von Aetheroxamid tropfenweis Ammoniak hinzu, so ändert es sich in oxaminsaures Ammoniak um.

Aethercarbonamid.

Darstellung.

630. Aethercarbonamid (Urethan). Setzt man zum Chlorkohlenoxydalkoholid (s. oben §. 351.) wässeriges Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so bildet sich chlorwasserstoffsaures Ammoniak und eine eigenthümliche Verbindung, welche man, wenn man die Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft hat, dann in einer Retorte destillirt, als eine farblose Flüssigkeit erhält, die zu einer wallrathähnlichen Masse erstarrt; sie ist weifs, schmilzt unter 100°, destillirt, wenn sie trocken ist, bei ungefähr 108° unverändert über; mit Wasser destillirt, zersetzt sie sich; sie ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, und krystallisirt sehr leicht.

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

Das specifische Gewicht dieser Substanz in Gasform beträgt 3,1; 1 M. der Verbindung besteht aus 1½ M. Khlstffg., 3½ M. Wssrstffg., ½ M. Stickstffg., 1 M. Srstffg. Man kann diese Verbindung daher ansehen als zusammengesetzt aus kohlensaurem Aether, verbunden mit neutralem kohlensaurem Ammoniak, aus welchem sich Wasser ausgeschieden hat, 6C 14H 2N 4O = 4C 10H 1O +1C 2O+2N 4H 1C 1O; sie verhält sich ganz so zur Kohlensäure, wie das Aetheroxamid zur Oxalsäure, und zum Harnstoff, 2N 4H 1C 1O, wie das Aetheroxamid zum Oxamid; sie ist also entstanden, indem 1 M. Chlorkohlenoxydalkoholidgas sich mit 1 M. Ammoniakgas verband und aus der Verbindung 1 M. Chlorwasserstoffgas ausschied.

Wenn man auf die Verbindung, welche man durch Einwirkung von Chlorkohlenoxydgas aus Holzgeist erhält, Ammoniak einwirken läfst, so erhält man unter ähnlichen Erscheinungen eine in Nadeln krystallisirende zerfliefsende Verbindung, welche sich zum Holzäther wie die kurz vorher erwähnte Verbindung zum Aether verhält.

Harnstoff.

Vorkommen im Harn,

631. Harnstoff. Diese Substanz gehört durch die Art, wie sie sich bildet, durch ihr Vorkommen im Harn, dessen Hauptbestandtheil sie ausmacht, und durch die Zersetzungen, welche sie erleidet, zu den wichtigsten der Chemie. Uebergiefst man cyansaures Silberoxyd mit einer Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Ammoniak, so bildet sich Chlorsilber, das in Wasser unlöslich ist, und cyansaures Ammoniak mit Krystallwasser, welches sich auflöst. In diesem Salze, so wie in den Ammoniaksalzen im Allgemeinen, ist auf 2 M. Ammoniak 1 M. Wassergas enthalten. Untersucht man die Auflösung des Salzes, so entdeckt man sowohl durch Säuren als Alkalien darin die Gegenwart des Ammoniaks und der Cyansäure; kocht man jedoch diese Auflösung, so kann man weder Ammoniak noch Cyansäure darin auffinden, und beim Abdampfen der Auflösung erhält man eine in prismatischen Krystallen anschiefsende Substanz, welche also dadurch entstanden ist, dafs die Bestandtheile des cyansauren Ammoniaks, 2N6H2H1O+2N2C1O, sich auf eine andere Weise zu einem neuen Körper, 2C4N8H2O, verbunden haben.

Bildung aus cyansaurem Ammoniak.

Man erhält denselben Körper, wenn man cyansaures Bleioxyd mit Ammoniak übergiefst, und wenn man Cyangas vom Wasser absorbiren, und diese Auflösung eine Zeit lang stehen läfst, in welchem Falle er durch Zersetzung des Wassers gebildet wird.

Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn,

Derselbe Körper, den man auf diese Weise aus Substanzen darstellt, die man, wie ich später anführen werde, erhalten kann, ohne eine durch den organischen Procefs gebildete Verbindung anzuwenden, ist der Haupt-

Hauptbestandtheil des Harns und wird im thierischen Organismus gebildet. Aus dem Harn erhält man ihn leicht und in großer Menge. Man dampft den Harn vorsichtig so weit wie möglich ab, und zieht mit absolutem Alkohol alles, was sich darin auflösen will, aus. Diese Auflösung dampft man ab, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf, entfärbt die Auflösung durch Kochen mit thierischer Kohle, und setzt zu der filtrirten Auflösung unter fortdauerndem Umrühren eine kochendheiße Auflösung von Oxalsäure hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht; dieser besteht aus einer Verbindung von Oxalsäure und Harnstoff. Steigt die Temperatur des Gemisches über 50°, so läßt man es etwas erkalten. Den Niederschlag filtrirt man und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Aus der durchfiltrirten Flüssigkeit erhält man beim Abdampfen noch mehr oxalsauren Harnstoff. Wenn man den Niederschlag in kochendem Wasser auflöst und mit etwas thierischer Kohle kocht, so erhält man beim Erkalten der filtrirten Auflösung den oxalsauren Harnstoff schneeweiß. Die Krystalle löst man in kochendem Wasser auf, und setzt zu der Auflösung sehr fein pulverisirte Kreide (kohlensaure Kalkerde) hinzu. Die Oxalsäure vereinigt sich mit der Kalkerde zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen, und der Harnstoff bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst zurück; man gewinnt ihn daraus durch vorsichtiges Abdampfen. Die salzartige Masse, welche man zuletzt erhält, löst man in absolutem Alkohol auf; alle fremde Beimengungen bleiben dann ungelöst zurück, und aus der alkoholischen Auflösung gewinnt man den Harnstoff in Krystallen durch langsames Verdampfen. — Unter den vielen Methoden, welche man zur Darstellung des Harnstoffs aus dem Harn angegeben hat, verdient diese bei weitem den Vorzug.

aus dem Blutlaugensalz.

Am bequemsten erhält man den Harnstoff aus dem cyansauren Ammoniak. Man mengt 2 Th. getrocknetes Blutlaugensalz (s. Bd. II. 2. p. 39. §. 83.) mit 1 Th. Braunstein

aufs Innigste und erhitzt das Gemenge auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer bis zum Rothglühen. Es entzündet sich von selbst und vermittelst Umrühren bewirkt man eine weitere Oxydation durch den Sauerstoff der Luft. Mit kaltem Wasser, wovon man so wenig als möglich anwendet, zieht man den Rückstand aus und versetzt ihn mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche von diesem Salz $1\frac{1}{2}$ Theile enthält. Es bildet sich cyansaures Ammoniak und schwefelsaures Kali scheidet sich aus; man dampft die überstehende Flüssigkeit im Wasserbade ein, es scheidet sich noch mehr schwefelsaures Kali aus, welches man, so lange es thunlich ist, durch Abgiefsen der Flüssigkeit trennt, dann dampft man sie zur Trockne ein, den Rückstand zieht man mit sehr concentrirtem Weingeist aus, das schwefelsaure Kali bleibt zurück, der Harnstoff löst sich auf und durch Verdampfen der Lösung erhält man ihn rein in grofsen Krystallen.

Eigenschaften des Harnstoffs.

632. Die Krystalle des Harnstoffs sind farb- und geruchlos; sie schmecken kühlend, ungefähr wie Salpeter, und verändern sich nicht in der Luft. In sehr feuchter Luft zerfliefsen sie, indem sie Wasser anziehen und sich darin auflösen; ihr specifisches Gewicht beträgt 1,35. Bei der gewöhnlichen Temperatur lösen sie sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wassers auf, in heifsem Wasser aber in jedem Verhältnifs; in gleichen Theilen kochendem und 5 Th. kaltem Alkohol von 90 p. C. sind sie leicht löslich; die Auflösung verändert die Pflanzenfarben nicht. Bis 120° erhitzt, schmelzen die Krystalle; stärker erwärmt, entwickelt sich Ammoniak, und Cyanursäure bleibt zurück.

Zerlegung durch Schwefelsäure und Kali,

633. Kocht man Schwefelsäure mit Harnstoff, so entwickelt sich Kohlensäure, und schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück; erwärmt man ihn mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und kohlensaures Kali bleibt zurück: $1C\,2O$ und $2N\,6H = \frac{2C\,4N\,12H\,4O}{2} + 2H\,1O$. Bei

der Zerlegung des Harnstoffs durch Schwefelsäure sowohl wie durch Kali, wird also auch 1 At. Wasser zersetzt.

Zersetzung vermittelst eines Ferments.

Dieselbe Zerlegung findet Statt, wenn der Harnstoff in einer großen Menge Wassers, z. B. in 100 Theilen, aufgelöst und eine Zeit lang hingestellt wird; viel schneller erfolgt sie aber, wenn man ein Ferment, z. B. etwas Schleim, Leim oder andere indifferente Stoffe zu einer Auflösung hinzusetzt. Hierin ist also der Grund zu suchen, warum der Harn so schnell in Fäulniſs übergeht.

Er ist neutrales kohlensaures Ammoniak weniger Wasser.

634. Aus der Zerlegung und Bildung des Oxamids (s. oben §. 626.) ersieht man am besten, daſs man den Harnstoff als eine neutrale Verbindung von Kohlensäure und Ammoniak, aus welcher 1 At. Wasser ausgeschieden ist, anzusehen hat. Hieraus würde folgen, daſs 1 At. Harnstoff aus 1C2N4H1O besteht. Beim Harnstoff ist es noch nicht gelungen, ihn aus Kohlensäure und Ammoniak direct darzustellen.

Unlösliche Cyanursäure ist saures kohlensaures Ammoniak weniger Wasser.

635. Vergleicht man die Zusammensetzung des Harnstoffs und der in Wasser unlöslichen Substanz (s. §. 622,), in welche sich die wasserhaltige Cyansäure umändert, mit der des Benzamids und Bibenzamids (s. oben p. 166.), oder mit der des Nitronaphtalids und Binitronaphtalids (s. §. 536. u. 537.), so wird man dadurch veranlaſst, jene unlösliche Substanz als saures kohlensaures Ammoniak anzusehen, woraus bei derselben Menge Ammoniak doppelt so viel Wasser, als bei der Bildung des Harnstoffs sich ausgeschieden hat, $2C2N2H2O = 2N6H + 2C4O - 4H2O$.

Wollte man dieser Verbindung und dem Harnstoff ähnlich gebildete Namen geben, wie den übrigen Verbindungen dieser Klasse, so müſste man jene Bicarbonamid, und diesen Carbonamid nennen. Für den Harnstoff ist ein solcher Name auf jeden Fall unpassend.

Verbindung des Harnstoffs

636. Setzt man Salpetersäure oder Oxalsäure zu einer Auflösung des Harnstoffs, so erhält man einen kry-

mit Säuren, stallinischen Niederschlag. Durch langsames Verdampfen kann man beide Verbindungen in gröfseren Krystallen erhalten. Der Sauerstoff des Harnstoffs verhält sich in der salpetersauren Verbindung zu dem der Salpetersäure wie 2 : 5, und in der oxalsauren Verbindung zu dem der Oxalsäure wie 2 : 3; 100 Theile kaltes Wasser lösen nur 4,37 oxalsauren Harnstoff auf, und 100 Theile kalter Alkohol lösen nur 1,6 davon auf. Aus diesem Grunde eignet sich die Oxalsäure sehr gut zur Ausscheidung des Harnstoffs. Die salpetersaure Verbindung besteht aus $2C4N8H2O + \dddot{N} + \dot{H}$, die oxalsaure aus $2C4N8H2O + \ddot{C} + \dot{H}$. Beide, bis 110° erhitzt, geben kein Wasser ab. Eine Verbindung von Harnstoff und Salzsäure, $2C4N8H2O + HCl$, erhält man, wenn man zu trocknem Harnstoff, den man im Wasserbade erhitzt, trocknes Chlorwasserstoffgas leitet. So lange sie warm ist, ist sie eine blafsgelbe und öläbnliche Flüssigkeit, erkaltet, gesteht sie zu einer blättrig-strahlig-krystallinischen Masse.

mit Basen, Auch mit Basen, besonders mit schwachen, verbindet sich der Harnstoff; setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Harnstoff, und dann eine Auflösung von Kalihydrat, so fällt Silberoxyd mit Harnstoff verbunden nieder; mit salpetersaurem Silberoxyd geht er

mit Salzen. zwei Verbindungen ein, welche man beide in gut bestimmbaren Krystallen erhält; die eine besteht aus $Ag\dddot{N} + 2C4N8H2O$.

Diese Verbindungen des Harnstoffs verdienen noch mehr berücksichtigt zu werden, als es bisher geschehen ist; es scheint nämlich der Harnstoff sich gegen viele Substanzen wie das Wasser zu verhalten, welches sich mit Säuren, Basen und Salzen vereinigt. Zur Salpetersäure und Oxalsäure hat er nähere Verwandtschaft als das Wasser; doch ist auch diese so schwach, dafs eine Auflösung der salpetersauren Verbindung sich fast eben so, wie reine Salpetersäure gegen oxydirbare Körper, z. B. gegen Kupfer, verhält, womit sie Stickstoffoxyd entwickelt. Dem Harnstoff und dem Wasser ähnlich verhalten sich sehr viele Verbindungen der organischen Natur, z. B. viele

Farbstoffe. Da die Verbindungen dieser Stoffe mit anderen Substanzen, z. B. mit Säuren oder Basen, nur vermittelst des Wassers hervorgebracht werden können, so kommt es darauf an, ob die Verwandtschaft des Wassers, oder die dieser Stoffe zu den Körpern, womit man die Verbindung hervorbringen will, überwiegend ist; ist die Verwandtschaft des Wassers überwiegend, so erhält man keine Verbindung. Zu der Thonerde haben insbesondere einige Farbstoffe gröfsere Verwandtschaft als das Wasser, zu andern schwächere; es kann daher häufig der Umstand eintreten, dafs die stärkste Basis einer schwachen die mit ihr verbundenen Substanzen nicht zu entziehen vermag, weil sie zum Wasser eine gröfsere Verwandtschaft als zum Farbstoffe hat. So wirkt Schwefelsäure nicht zersetzend auf den salpetersauren Harnstoff, weil die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, und die der Salpetersäure zum Harnstoff die überwiegenden sind, und Milchsäure und andere Säuren haben mehr Verwandtschaft zum Wasser als zum Harnstoff und gehen daher mit diesem keine Verbindung ein, denn aus einer Lösung beider krystallisirt beim Verdampfen freier Harnstoff.

Pigmente, z. B. Lackmus, verhalten sich dem Harnstoff ähnlich. Einige Substanzen haben stets, sowohl zu Basen als zu Säuren, eine gröfsere Verwandtschaft als das Wasser; dahin gehört z. B. der violette Farbstoff, den man erhält, wenn man die blaue Lackmusfarbe, welche eine Verbindung des violetten Farbstoffs mit Basen ist, genau mit einer Säure sättigt. Der violette Farbestoff verbindet sich mit Basen zu blauen, und mit Säuren zu rothen Verbindungen, die eine so intensive Farbe besitzen, dafs man jede Spur von Basis oder Säure mit einem Papier, welches man mit dem violetten Farbstoffe gefärbt hat, in einer Auflösung entdecken kann.

S u l p h a m i d, B e n z a m i d und B i b e n z a m i d. Das Sulphamid wird bei der Verbindung des Chlors mit schweflichter Säure angeführt werden (I, 2. p. 55. §. 64.)

und die beiden letztern sind oben p. 166 und 167 abgehandelt.

Bimellithamid. 637. **Bimellithamid.** Erhitzt man das mellithsaure Ammoniak (s. I, 2. p. 126. §. 169.) bis 150° Darstellung, und erhält es bei dieser Temperatur, so lange noch Ammoniak entweicht, so ändert es sich in ein blafsgelbliches Pulver um, woraus man mit kaltem Wasser eine Verbindung einer eigenthümlichen Säure, Euchronsäure, mit Ammoniak auszieht, indem ein weifser Körper, **Bimellithamid** (Paramid), zurückbleibt. Eigenschaften, Das Bimellithamid ist, getrocknet, eine weifse Masse ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser; in Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Uebergiefst man Bimellithamid mit Kali oder Ammoniak, so ändert es sich in einen voluminösen, flockigen Körper um, welcher in Wasser sich löst; aus der Flüssigkeit fällt Salzsäure unverändertes Bimellithamid. Läfst man die Auflösung aber eine Zeitlang stehen, so entwickelt sich Ammoniak, Euchronsäure bildet sich, ändert sich aber schnell in Mellithsäure um. Bis 200° erhitzt, verändert es sich nicht, stärker erhitzt, verkohlt es, cyanwasserstoffsaures Ammoniak entwickelt sich und man erhält ein Sublimat von einer halbgeschmolzenen blaugrünen Masse und schwefelgelben Krystallnadeln, die intensiv bitter schmecken. Mehrere Tage mit Wasser gekocht, ändert es sich in saures mellithsaures Ammoniak um, was schnell und am vollständigsten erfolgt, wenn man es mit Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis 200° Zusammensetzung erhitzt; es besteht aus 8C4O2N2H, und hat sich also gebildet, indem 2 Atome Mellithsäure sich an 1 Atom Ammoniak anlegten und an jeder Berührungsstelle 1 Atom Wasser austrat, 2(4C3O) und 2N6H = 8C4O2N2H und 2(2H1O). Es ist dem Bibenzamid, Bisuccinamid und Bicarbonamid (unlösliche Cyanursäure) analog zusammengesetzt.

Euchronsäure. 638. Dampft man die Auflösung des euchronsauren Ammoniaks, welches nur sehr wenig in kaltem Wasser lös-

lich ist, ab, so erhält man es in krystallinischen weifsen Rinden; löst man diese in so wenig als möglich kochendem Wasser auf und versetzt die Lösung mit Salzsäure, so sondert sich die Euchronsäure als weifses krystallinisches Pulver aus; durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren kann man sie in kleinen bestimmbaren Krystallen erhalten. Bis 200° erhitzt, verliert sie alles Wasser (2 Atome), welches sie ohne Zersetzung abgeben kann. Man kann sie dann bis 280° erhitzen, ohne dafs sie sich weiter verändert; stärker erhitzt, zersetzt sie sich und giebt dieselben Produkte wie das Bimellithamid. Weder durch Kochen mit Wasser, noch mit Salz- und Salpetersäure wird sie verändert; erhitzt man sie aber mit Wasser bis 200° in einem zugeschmolzenen Glasrohre, so löst sie sich vollständig auf und zerlegt sich damit in Ammoniak und Mellithsäure. Taucht man in eine Auflösung der Euchronsäure ein Stückchen blankes Zink, so setzt sich auf die Oberfläche desselben augenblicklich ein sehr schöner blauer Körper ab; ist die Auflösung kochend, so ist die Schicht so stark, dafs sie fast schwarz erscheint; taucht man das Zink dann in Salzsäure, so löst dieser Körper sich ab; gelinde erwärmt, wird er sogleich wieder weifs und ändert sich in Euchronsäure um. In Ammoniak oder Kali löst er sich, indem er eine schöne blaue Auflösung bildet, die aber schnell aus der Luft Sauerstoff anzieht und farblos wird. Versetzt man die Auflösung der Säure mit Eisenchlorür und darauf mit etwas kaustischem Kali, so erhält man einen schönen blauen Niederschlag, welcher an der Luft schnell die Farbe des Eisenoxyds annimmt. Es scheint, als wenn bei der Bildung dieses blauen Körpers der Säure Sauerstoff entzogen wird, auf ähnliche Weise wie dem Indigo in der Küpe.

Eigenschaften.

Das euchronsaure Silber- und Bleioxyd, welche man erhält, wenn man zu einer heifsen Auflösung von Euchronsäure salpetersaures Silber- oder essigsaures Bleioxyd hinzusetzt, geben die letzte Menge Wasser erst ab, wenn sie anfangen sich zu zersetzen. Die bis 200°

Salze derselben.

erhitzte Euchronsäure besteht aus $2\dot{H}+12C2N6O$, das bei 200° getrocknete Silbersalz aus $2\dot{Ag}+12C2N6O$, das Ammoniaksalz aus $NH^3\dot{H}+\dot{H}+12C2N6O$. Die Euchronsäure würde demnach gebildet sein, indem sich um 1 Atom Ammoniak 3 Atome Mellithsäure legen, und an jedem Berührungspunkte 1 Atom Wasser sich ausscheidet. Ein ähnlicher Fall ist schon bei der Verbindung des Bittermandelöls mit Ammoniak erwähnt worden (s. I, 1. p. 170. §. 192). Auffallend ist es, dafs diese Säure mit zwei Atomen Basis sich verbindet, da man hätte erwarten sollen, dafs sie eine Verbindung von Bimellithamid mit Mellithsäure sei; man mufs sie nun als eine Verbindung von Mellithamid mit 2 Atomen Mellithsäure ansehen. Diese Säure ist von besonderem Interesse, da zu erwarten steht, dafs ihr analog manche stickstoffhaltige Säuren zusammengesetzt sind; am nächsten steht sie der Oxamin- und der Asparamidsäure.

Bisuccinamid. Darstellung.

639. **Bisuccinamid.** Läfst man Ammoniakgas auf wasserfreie Bernsteinsäure, welche man erhält, wenn man krystallisirte Bernsteinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, einwirken, so verbindet es sich damit unter Wärmeentwickelung. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, und nur sehr wenig in Aether auf. Erwärmt, schmilzt sie; stärker erhitzt, sublimirt sie unverändert; sie besteht aus $8C10H2N4O = 2\cdot(4C4H3O)+2N6H-2\cdot(2H1O)$.

Zusammensetzung, Eigenschaften.

Läfst man die wässerige Auflösung dieser Verbindung verdampfen, so erhält man grofse Krystalle, welche saures bernsteinsaures Ammoniak ($=4C4H3O+2N6H$) ohne Wasser sind. Die sublimirte Verbindung verhält sich zur Bernsteinsäure, wie das Bibenzamid zur Benzoësäure, und die aus der wässerigen Auflösung erhaltenen Krystalle sind eine Verbindung von Bisuccinamid mit Wasser. Kali entwickelt nur bei erhöhter Temperatur aus dieser Verbindung Ammoniak.

640. **Fumaramid.** Läfst man längere Zeit fumarsauren Aether, $4C2H3O + 4C10H1O$, welchen man erhält, wenn man in eine Lösung von Aepfelsäure in absolutem Alkohol trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, mit wässerigem Ammoniak kalt in Berührung, so setzt sich Fumaramid in glänzendweifsen Schuppen ab. In kaltem Wasser und absolutem Alkohol ist es unlöslich, von kochendem Wasser wird es aufgelöst und setzt sich zum Theil unverändert daraus wieder ab, längere Zeit damit gekocht, ändert es sich vollständig in fumarsaures Kali um; durch Säuren und Alkalien wird es zersetzt in Fumarsäure und Ammoniak; der Destillation unterworfen, zerlegt es sich, es besteht aus $2N6H4C2O (=2N6H + 4C2H3O - 2H1O)$.

Fumaramid. Darstellung, Eigenschaften, Zusammensetzung.

641. **Asparamid.** Diese Substanz kommt fertig gebildet in den jungen Spargelsprossen, in mehreren Kartoffelarten, in der Süfsholzwurzel und in der Eibischwurzel (*Rad. Althaea offic.*) vor. Aus der letztern erhält man am meisten, ungefähr 0,7 p. C. vom Gewicht der Wurzel. Man übergiefst sie, zerschnitten und zerquetscht, mit der vierfachen Menge kalten Wassers, läfst sie damit 48 Stunden stehen, filtrirt, und zieht den Rückstand noch einmal aus; die Auflösungen dampft man bis zur Hälfte ein, filtrirt, was sich absetzt, und dampft sie alsdann im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ab. Läfst man diese Flüssigkeit mehrere Tage stehen, so sondern sich grofse, farblose, durchsichtige Krystalle von 1,52 spec. Gewicht ab, welche man durch Abwaschen und Umkrystallisiren vollkommen weifs erhält.

Asparamid. Vorkommen, Darstellung,

Das Asparamid ist in 58 Th. kalten Wassers, in heifsem leichter löslich; wasserfreier Alkohol und Aether lösen es nicht auf, verdünnter Alkohol jedoch leichter als Wasser. Es verliert, bei 120° getrocknet, 12,13 p. C. Wasser, welches darin als Wasser enthalten ist. Das wasserfreie Asparamid besteht aus $8C16H4N6O$, das krystallisirte aus $8C16H4N6O + 2\dot{H}$.

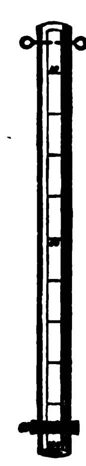
Eigenschaften, Zusammensetzung.

642. **Asparamidsäure.** Kocht man Asparamid mit der Auflösung einer starken Basis, z. B. mit einer Auflösung von

Asparamidsäure.

Ansatz *e* unter Wasser ab und bestimmt die Menge des verschwundenen Sauerstoffs. 97 C. C. wurden z. B. angewendet und 20,37 C. C. Sauerstoff verschwanden; es enthielt demnach die untersuchte Luft 21 p. C. Sauerstoff dem Maafse nach; denn 97:100::20,37:21. Zur Untersuchung der Luft mit Wasserstoffgas wendet man ein starkes getheiltes Rohr an, in welches oben einander gegenüber zwei Löcher gebohrt sind; zwei Platindrähte, welche nur sehr eng in diese Löcher hineingehen, werden darin fest eingekittet. Unten ist das Rohr mit einem so grofsen Loch quer durchbohrt, dafs ein Stöpsel *a* die Oeffnung des Rohres verschliefst. Das Rohr füllt man mit Wasser, stellt es in ein Gefäfs mit Wasser, und läfst atmosphärische Luft, bis sie etwas mehr als die Hälfte vom Inhalt des Rohrs einnimmt, und darauf aus einem kleinen Entbindungsapparat ungefähr halb so viel Wasserstoffgas hineintreten; wie viel man von jedem hinzugesetzt hat, wird genau bestimmt. Durch den elektrischen Funken — man wendet dazu eine geladene Leydener Flasche an — entzündet man am besten das Gemenge; man sieht sehr deutlich, wie die Verbrennung durch das Gemenge herunter geht. Nimmt man den Stöpsel weg, so steigt Wasser im Rohre in die Höhe, welches aber auch Statt findet, wenn der Stöpsel nicht vollkommen dicht schliefst, und man bestimmt darauf, wie viel von dem Gasgemenge verschwunden ist; was verschwunden ist, hat sich zu flüssigem Wasser verbunden, welches aus 1 M. Sauerstoffgas und 2 M. Wasserstoffgas besteht. Der dritte Theil des verschwundenen Gasgemenges ist also Sauerstoffgas, welches in der Luft enthalten war. Hat man z. B. 56 Theile atmosphärische Luft genommen und betrug das hinzu-

durch Wasserstoffgas



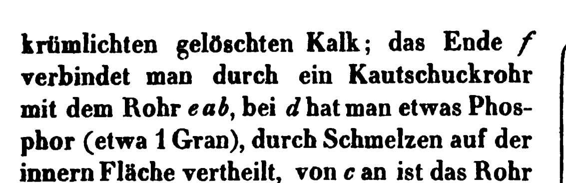
vermittelst des elektrischen Funkens.

gesetzte Wasserstoffgas so viel, daſs das Gemenge 89 Theile ausmachte, und blieben nach dem Verbrennen noch $53\frac{3}{4}$ übrig, so verschwanden also $35\frac{1}{4}$, wovon der Sauerstoffgehalt $\frac{35\frac{1}{4}}{3} = 11\frac{3}{4}$ beträgt; in 56 Theilen sind folglich $11\frac{3}{4}$ Theile Sauerstoff, in 100 Theilen also ganz nahe 21 Theile Sauerstoffgas dem Maaſse nach enthalten. Da die Luft und Sauerstoffgas beide in Berührung mit Wasser waren, so sind sie mit Wassergas gesättigt, ihr Volumen dadurch auf dieselbe Weise vergröſsert, so daſs, wenn dieses $\frac{1}{80}$ der Luftmenge beträgt, es auch $\frac{1}{80}$ der Sauerstoffmenge beträgt.

Bei der Bestimmung dem Maaſse nach muſs der Stand des Wassers im Rohr und auſserhalb desselben genau derselbe sein; auch hat man sorgfältig darauf zu achten, daſs die Temperatur während der Bestimmung dieselbe ist. Man darf z. B. das Gefäſs während derselben nicht in der Hand halten. Die Bestimmung vermittelst Phosphor ist besonders sehr zweckmäſsig, wenn die Luft nur wenig Sauerstoff enthält, wenn z. B. darin Thiere längere Zeit geathmet haben oder organische Körper darin verweset sind.

Bestimmung des Sauerstoffs dem Gewicht nach.

644. Viel genauer kann man die Zusammensetzung der Luft ermitteln, wenn man den Sauerstoff dem Gewichte nach und den Stickstoff dem Maaſse nach bestimmt. In das engere Ende *gh* des Rohrs *gi* bringt man Asbest hinein, auf welchen man nachher so viel Schwefelsäure gieſst, daſs er davon getränkt ist und in das weitere Ende *ih*

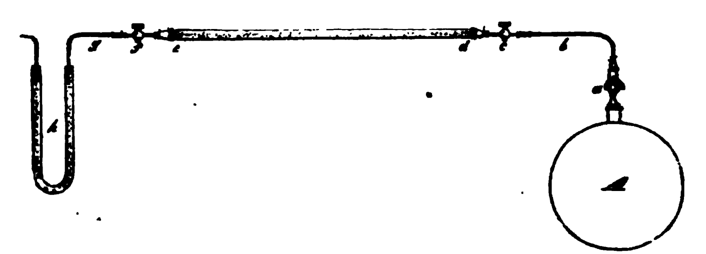


krümlichten gelöschten Kalk; das Ende *f* verbindet man durch ein Kautschuckrohr mit dem Rohr *eab*, bei *d* hat man etwas Phosphor (etwa 1 Gran), durch Schmelzen auf der innern Fläche vertheilt, von *c* an ist das Rohr mit gezupfter Baumwolle gefüllt. Zwischen dem Phosphor und der Baumwolle hat man einen kleinen Zwischenraum gelassen. Das Ende *a* verbindet man mit ei-

nem Glasgefäfs, welches mit Oel gefüllt ist und das man durch den Hahn abfliefsen lassen kann. Zuerst erhitzt man den Phosphor etwas und läfst etwas Oel ausfliefsen; ein wenig Phosphor verbrennt, und die phosphorichte Säure und das Phosphoroxyd, welche sich bilden und die beide sehr leicht Sauerstoff aufnehmen, werden in die Baumwolle übergeführt und darin vertheilt. Dann wägt man das Rohr, verbindet es wieder mit dem Apparat und läfst nun das Oel in ein Gefäfs fliefsen, dessen Inhalt man bestimmt hat. Die einströmende atmosphärische Luft giebt an den Kalk die Kohlensäure, an die Schwefelsäure das Wasser ab und der ganze Sauerstoffgehalt verbindet sich vollständig mit dem Phosphor. Aus der Gewichtszunahme des Rohres nach der Operation findet man das Gewicht des Sauerstoffs, der mit dem Stickstoff, welcher den Raum des abgeflossenen Oels einnimmt, gemengt war, dessen Gewicht, da man das Maafs desselben kennt, nach der gewöhnlichen Weise bestimmt wird.

Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs dem Gewichte nach.

645. Das genaueste Resultat erhält man, wenn man das Gewicht sowohl des Sauerstoffs, als auch des Stickstoffs bestimmt. Eine grofse, mit einem Hahn versehene, luftleer gepumpte Kugel *A* verbindet man mit einem Rohr, welches Kupfer, aus Kupferoxyd durch Wasserstoffgas reducirt, enthält, und dieses mit einem Apparat,



in welchem das Wasser und die Kohlensäure der Luft vollständig weggenommen werden, indem man sie zuerst durch einen Apparat mit Kalilösung leitet (s. o. §. 153. p. 132.), dann durch zwei dem Rohre *h* ähnliche Röhren, welche Asbest mit Kalilösung getränkt enthalten, darauf durch zwei andere mit

Kalistücken, dann durch einen Apparat mit Schwefelsäure, welcher dem mit Kalilösung ähnlich ist, und endlich durch zwei Röhren *h*, welche Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten. Die Kugel und das Rohr, welche beide mit Hähnen versehen sind, waren luftleergepumpt und gewogen worden. Nachdem das Kupfer bis zum Rothglühen erhitzt war, wird zuerst der Hahn *f*, durch welchen die Luft aus den Apparaten, in denen sie von Kohlensäure und Wassergas befreit wird, einströmt, geöffnet und darauf der andere Hahn *c* und der Hahn *a* der Kugel so weit, dafs ein langsames Einströmen der atmosphärischen Luft Statt findet. Wenn dieses aufhört, werden die Hähne geschlossen und die Kugel und das Rohr mit dem Kupfer wieder gewogen, das letztere darauf ausgepumpt und noch einmal gewogen. Was dieses Rohr an Gewicht zugenommen hatte, ist Sauerstoffgas, welches sich mit dem Kupfer verbunden hatte, was die Kugel mehr wog, war Stickstoff, wozu noch das im Rohr mit Kupfer enthaltene Stickstoffgas, welches man durch Wägen und Auspumpen dieses Rohres bestimmt, hinzugerechnet wurde. Nach einem Mittel von 6 Versuchen, bei welchen die untersuchte Luftmenge bis zu 16 Gramm. betrug, bestehen 100 Th. Luft aus 23,01 Sauerstoff und 76,99 Stickstoff. Die geringste Menge an Sauerstoff, die man bei einem dieser Versuche fand, betrug 22,92, die gröfste 23,09. Diese Versuche sind also so genau, dafs sie von der Mittelzahl nicht um $\frac{1}{10}$ p. C. abweichen. Hiermit stimmt auch das spec. Gew. der Luft, des Sauerstoffs und des Stickstoffs überein. Das des Sauerstoffs beträgt nämlich 1,1057, das des Stickstoffs 0,972; darnach würden in der Luft auf 20,81 Maafstheile $\left(\frac{23,01}{1,1057}\right)$ Sauerstoff 79,20 Maafstheile $\left(\frac{76,99}{0,972}\right)$ Stickstoff enthalten sein. Da die Summe beider 100,01 beträgt, also sehr nahe 100, so wird die Genauigkeit der Bestimmung auch durch das spec. Gew. bestätigt. Untersuchungen auf dem Faulhorn, in Bern, Genf, Gröningen, Brüssel, Copenhagen und bei heiterem und regnich-

tem Wetter in Paris haben so kleine Abweichungen von diesen Zahlen gegeben, dafs man sie nicht einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung zuschreiben darf, vielmehr mit Bestimmtheit aus diesen Versuchen schliefsen darf, dafs wenigstens bis auf $\frac{1}{1000}$ das Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff dasselbe sei. Auf der Nordsee, weit von der Küste entfernt, enthielt dagegen Luft, die im August gesammelt war, 22,6 und die im Mai gesammelt war, 23,116 p. C. Sauerstoff.

Luft aus verschiedenen Gegenständen sich zu verschaffen.

646. Luft aus verschiedenen Gegenden und von verschiedenen Orten kann man sich für kleinere Versuche verschaffen, indem man aus einer mit Quecksilber gefüllten Flasche das Quecksilber herausfliefsen läfst und den Hahn, womit sie versehen ist, verschliefst; für gröfsere kann man entweder einen luftleer gepumpten Ballon an einem solchen Orte öffnen oder auch, indem man den Hahn desselben losschraubt, vermittelst eines Aspirators mit der Luft des Ortes ihn füllen. Um sicher zu sein, dafs der Hahn bis zur Untersuchung luftdicht hält, kann man ihn mit einem Schlauch von Kautschuck umgeben, den man unterhalb des Hahns zubindet, mit Oel füllt und oberhalb des Hahns gleichfalls zubindet.

Bestimmung der Kohlensäure,

647. Den Gehalt der Luft an Kohlensäure bestimmt man, indem man Luft in einem Ballon, dessen Inhalt man kennt, mit einer Auflösung von Baryterde in Wasser schüttelt. Die Baryterde ist eine starke Basis, und verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft zu einer in Wasser fast unlöslichen Verbindung, deren Zusammensetzung man durch Versuche genau ausgemittelt hat. Man kann den Ballon mit einem krummen Rohr versehen, das man mit einer Luftpumpe verbindet, ihn luftleer pumpen und neue Luft wiederum hineinlassen, und auf diese Weise einer grofsen Menge Luft die Kohlensäure entziehen. Die gebildete kohlensaure Baryterde filtrirt und wägt man; sie enthält dem Gewichte nach 22,34 p. C. Kohlensäure. Aus dem Gewichte berechnet man den Gehalt dem Maafse nach, und so hat man gefunden,

funden, dafs z.B. in der Nähe von Genf, zu Chambeisy, der Kohlensäuregehalt in 100 Th. im Durchschnitt 0,04415 dem Maafse nach betrug. Die gröfste Menge, welche man darin fand, war 0,0574, und die geringste 0,0315. Es zeigt dieser Versuch, wie es sich auch voraussehen liefs, dafs der Kohlensäuregehalt sehr wechselt; er kann durch die chemischen Processe, welche zu verschiedenen Jahreszeiten und Tageszeiten auf verschiedene Weise in der Luft Statt finden, so wie durch Wasser und die mit Wasser getränkte Erdoberfläche und andere Ursachen verändert werden.

Auch kann man die Luft zuerst durch ein Rohr, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten ist und dann durch ein Rohr mit krümlichem gelöschten Kalk vermittelst eines Aspirators (s. unten p. 494.) strömen lassen. Die Gewichtszunahme des zweiten Rohres ist Kohlensäure, die Quantität der Luft wird durch die aus dem Aspirator ausströmende Flüssigkeit bestimmt.

Die trockne atmosphärische Luft besteht demnach in 100 Th. dem Gewichte nach aus

22,994	Th.	Sauerstoff,
76,934	-	Stickstoff und
0,063	-	Kohlensäure.

648. Den Wassergehalt der Luft bestimmt man, wenn man auf ähnliche Weise, wie bei der des Sauerstoffs, verfährt und Luft durch ein gewogenes Rohr leitet, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten ist. Schneller findet man ihn vermittelst des Hygrometers oder Psychrometers. Er ist sehr verschieden und nimmt im steigenden Verhältnifs mit der Temperatur der Luft zu, wenn diese in gehöriger Berührung mit Wasser war; bei 0° z.B. kann darin 0,7, bei 15° 1,7, bei 30° 4,1 und bei 37½° 6,2 p. C. dem Maafse nach enthalten sein. Die Quantität Wasser, welche die Luft bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann, richtet sich nach der Spannung (Tension) des Wasserdampfs, wovon die Lehre in der Physik abgehandelt wird.

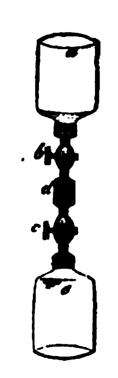
des Wassers.

Die atmosphärische Luft ist ein Gasgemenge.

649. Das beständige Verhältnifs des Stickstoffs zum Sauerstoff, welches fast wie vier Maafs zu einem Maafs ist, hat die irrige Meinung veranlafst, dafs die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung und kein Gemenge sei. Wir finden nie, dafs ein mechanisches Gemenge dieselben Eigenschaften hat, als eine chemische Verbindung; einer chemischen Verbindung des Sauerstoffs z. B. wird dieser schwieriger entzogen, als einem Gemenge. Ein künstliches Gemenge von 20,8 Th. Sauerstoffgas und 79,2 Th. Stickstoffgas verhält sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ganz wie atmosphärische Luft. Bei jeder chemischen Verbindung findet Entwickelung von Wärme Statt; bei der Mengung von Sauerstoffgas und Stickstoffgas, um künstliche atmosphärische Luft zu machen, findet durchaus keine Wärmeentwickelung Statt. Der beste Beweis, dafs die Luft ein Gemenge ist, ergiebt sich aus ihrem Verhalten zum Wasser; 100 Maafs Wasser lösen 5 bis $5\frac{1}{4}$ Maafs Luft auf, die man durch Kochen austreiben kann; diese Luft enthält 31—32,8 p. C. Sauerstoffgas; ist die atmosphärische Luft eine chemische Verbindung, so wird sie als solche vom Wasser aufgelöst und die im Wasser enthaltene Luft müfste genau wie die atmosphärische Luft zusammengesetzt sein; es ist aber etwas mehr Sauerstoff darin enthalten, weil das Auflösungsvermögen des Wassers für das Sauerstoffgas gröfser als für das Stickstoffgas ist.

Mengung der Gasarten mit einander.

650. Da die atmosphärische Luft also ein Gemenge aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas ist, so ist es allerdings sehr auffallend, dafs, da das Sauerstoffgas schwerer ist, als Stickstoffgas (ihr spec. Gew. verhält sich wie 1,1057 : 0,972), beide Gasarten in der Luft gleichförmig gemengt sind. Eine solche gleichförmige Mengung der Gasarten, sie mögen leicht oder schwer sein, ist jedoch eine allgemeine Thatsache, welche bei allen Gasarten sich wiederholt. Füllt man z. B. ein Gefäfs *a* mit



Wasserstoffgas, und ein anderes *e* mit Kohlensäure, schraubt beide Gefäfse durch ein Mittelstück *d* zusammen, und öffnet die Hähne *bc*, nachdem man den Apparat so gestellt hat, dafs das Gefäfs mit Wasserstoffgas, welches über 20 Mal leichter als Kohlensäure ist, oben ist; so findet dessen ungeachtet eine gleichförmige Mengung beider Gasarten Statt, so dafs nach einigen Stunden in jedem Gefäfse dieselbe Quantität Wasserstoffgas und dieselbe Quantität Kohlensäure enthalten ist. Die gleichförmige Mengung tritt um so viel schneller ein, je mehr das specifische Gewicht der Gasarten verschieden ist.

Gewicht der Atmosphäre.

651. Aus der Barometerhöhe kann man das Gewicht der Atmosphäre berechnen. Beim Druck von 28 Zoll beträgt das Gewicht derselben, welche über einem Preufsischen Quadratfufs Fläche befindlich ist, 2088 Pfund, worin, wenn sie wasserfrei ist (s. ob. p. 487.), 480,1 Pf. Sauerstoff, 1606,6 Pf. Stickstoff und 1,3 Pf. Kohlensäure enthalten sind, und in dieser sind 0,36 Pf. Kohlenstoff enthalten. Durch den Respirations-, Verbrennungs- und Verwesungsprocefs wird Sauerstoff in Kohlensäure umgeändert und man hat berechnet, in wie viel Zeit der Sauerstoff vollständig verzehrt werden könne. Nach einer Rechnung würden dazu über 600,000 Jahre nothwendig sein, nach einer andern 24000 Jahre, wenn man annimmt, dafs ein Viertel der Erdoberfläche so viel als ein Boden von mittelmäfsiger Fruchtbarkeit an vegetabilischen Substanzen producirt, und dafs diese durch Verbrennen oder durch andere chemische Processe nach dem Absterben zersetzt werden, indem sie so viel Sauerstoff aufnehmen, als nöthig ist, damit sie Kohlensäure und Wasser bilden. Solche Berechnungen sind von geringem Werth, da sich auf eine andere Weise zeigen läfst, dafs der Sauerstoff der Luft nur einen Kreislauf macht. Auf einem Boden, welcher wenig kohlenstoffhaltige Sub-

Kreislauf des Sauerstoffs,

stanzen enthält, wächst ein Baum, welcher eine grofse Masse Holz liefert. Das Holz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; die beiden letzteren Bestand theile sind gerade in einem solchen Verhältnisse darin enthalten, wie im Wasser. Ferner: bringt man frische Blätter in eine Flasche, die man vollständig mit kohlensäurehaltigem Wasser füllt, und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so entwickeln sich sogleich Gasblasen, die man leicht für reines Sauerstoffgas erkennt, indem die Kohlensäure verschwindet; eben so wird in einem Luftgemenge, das bis zu 10 p. C. Kohlensäure enthalten kann und worin man eine im Wachsthum begriffene Pflanze unter einer abgesperrten Glocke dem Sonnenlichte aussetzt, die Kohlensäure nach einigen Tagen vollständig zerlegt. Der Kohlenstoff wird also von der Pflanze aufgenommen und der Sauerstoff als Gas ausgeschieden, so dafs der Sauerstoff, welcher bei Verbrennung oder beim Verwesen organischer Substanzen sich mit dem Kohlenstoff verbindet, durch den chemischen Procefs, welcher beim Wachsthum der Pflanze Statt findet, der Luft wieder zurückgegeben wird.



des Stickstoffs,

Auch der Stickstoff scheint einen solchen Kreislauf zu machen; die stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzen geben beim Verbrennen derselben Kohlensäure, Stickstoff und Wasser und auch beim Verwesen geben sie, wenigstens in vielen Fällen, nicht Ammoniak, sondern Stickstoff; es ist daher, wenigstens zum Theil, der Stickstoff selbst, welcher beim Wachsthum der Pflanzen gebunden wird; bei mehreren Pflanzen hat man schon nachweisen können, dafs dieses wirklich der Fall ist.

des Wasserstoffs vermittelst der Pflanzen.

Einen solchen Kreislauf macht auch der Wasserstoff der Pflanze; denn Wasser mufs beim Wachsthum aller der Pflanzen zersetzt werden, in welchen als wesentlich Verbindungen vorkommen, die keinen Sauerstoff oder nicht hinreichend Sauerstoff enthalten, um mit dem

Wasserstoff Wasser zu bilden, z. B. beim Wachsthum der Nadelhölzer, welche Terpenthinöl und Harze enthalten.

Beimengungen der Luft.

652. Durch locale Zersetzungen und Verbindungen finden sich in der Luft noch andere Substanzen, welche durch ihren Geruch sich auszeichnen, oder durch ihren Einfluſs auf die Gesundheit von Wichtigkeit sind. Kleine Mengen flüchtiger Oele, welche beim Blühen der Pflanzen sich bilden, werden durch den Geruch in der Luft angezeigt; Stoffe, welche beim Austrocknen von Sümpfen im heiſsen Sommer sich bilden, erzeugen in der Gegend, in welcher sie sich verbreiten, Krankheiten; eben so sind es chemische Verbindungen, welche von einem Kranken auf andere Personen, ohne daſs directe Berührung Statt findet, Krankheiten übertragen. Solche Substanzen sind nur in sehr geringer Menge in der Luft enthalten, so daſs sie sich der Untersuchung entziehen; doch kann man von ihnen zeigen, daſs es materielle Stoffe sind, welche in der Luft schwimmen, weil sie z. B. durch Chlor zersetzt werden (s. oben p. 80.). Vegetabilische Substanzen zersetzen sich unter Wasser, indem Kohlensäure und Grubengas sich bilden (s. oben p. 432.); es ist daher nicht unwahrscheinlich, daſs etwas Grubengas in der Luft enthalten ist. Eine wasserstoffhaltige Substanz hat man darin nachgewiesen, indem atmosphärische Luft zuerst durch ein Rohr geleitet wurde, worin Asbest, mit Schwefelsäure getränkt, enthalten war, um ihr vollständig alles Wasser zu entziehen, und dann durch ein glühendes Rohr, welches, um mehr heiſse Berührungspunkte zu geben, mit Kupferdrehspänen gefüllt wurde; aus diesem Rohr ging sie durch ein Rohr, welches gleichfalls mit Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt. In dem glühenden Rohre hatte sich mit dem Sauerstoff der Luft etwas Wasserstoff verbunden, welcher als Wasser im letzteren Rohre sich absetzte; die Wasserstoffmenge, wodurch dieses Wasser gebildet wurde, betrug $\frac{4}{100000}$ bis $\frac{13}{100000}$ der angewandten Luft dem Maaſse nach. Mehrere stickstoffhaltende Substanzen, z. B. Harnstoff, zersetzen sich, indem neben anderen

Flüchtige Oele.

Miasmata.

Contagia.

Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff.

Ammoniak.

Producten Ammoniak gebildet wird; dieses ist jedoch in so geringer Menge in der Luft enthalten, dafs man es durch die gewöhnlichen Mittel nicht darin entdecken kann. Aufserdem schweben kleine feste und flüssige Körper in der atmosphärischen Luft, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn in ein verdunkeltes Zimmer durch eine kleine Oeffnung ein Strahl des Sonnenlichts hineinfällt. So führt ein mäfsiger Luftstrom festes Wasser, Schnee, ein stärkerer Sandkörner und Kalktheile weit weg, meilenweit von der Seeküste entfernt fiel auf Schiffen der Staub der Wüste Sahara und die Asche des Vesuvs nieder. So werden Kochsalz und andere in Wasser gelöste Substanzen, wenn ein Tropfen ihrer Lösung verdampft, weit von dem Orte der Verdampfung durch Winde fortgeführt, wie es beim bewegten und schäumenden Meerwasser und der Soole, welche von den Reisern der Gradirwerke heruntertröpfelt, der Fall ist.

Feste Substanzen.

Sonnenstäubchen.

Asche des Vesuvs.

Kochsalz.

Andere Erscheinungen in der Luft, welche für den Chemiker von Wichtigkeit sind, z. B. die Meteorsteine, deren Zusammensetzung mit der der atmosphärischen Luft in keinem Zusammenhange steht, werden an einer andern Stelle angeführt werden.

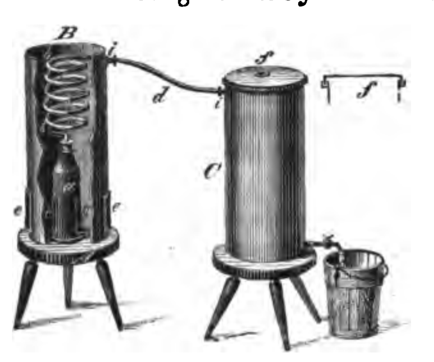
Entwickelung von Wärme und Licht bei der Verbrennung.

653. Aus der Zusammensetzung der Substanzen, welche wir zum Verbrennen anwenden, ergiebt sich, dafs bei ihrer Verbrennung Kohlensäure und Wasser gebildet werden, die mit dem Stickstoff der Luft, deren Sauerstoff zur Verbrennung verwandt wird, sich mengen. Zwei Erscheinungen begleiten diesen chemischen Procefs, nämlich die von Wärme und von Licht. Wärme entsteht bei jeder chemischen Verbindung, Licht nur, wenn die Substanzen durch die entwickelte Wärme bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt werden. Die Wärme, welche bei einer chemischen Verbindung gebildet wird, bestimmt man am einfachsten, wenn man angiebt, wie viel

Wasser dadurch erwärmt wird; also bei Verbindung der brennbaren Körper mit Sauerstoff, wenn ein Gewichtstheil derselben sich mit Sauerstoff verbindet, wie viele Gewichtstheile Wasser dadurch um 1° erwärmt werden; um wie viel Grade eine bestimmte Quantität eines anderen Körpers dadurch erwärmt wird, kann man alsdann leicht aus der Wärmecapacität desselben berechnen. So giebt man die Wärme, welche entwickelt wird, wenn reine Kohle sich mit Sauerstoff verbindet, zu 7912 an, d. h. ein Pfund Kohle entwickelt so viel Wärme, dafs 7912 Pfund Wasser dadurch um 1° erwärmt werden. Diese Zahlen bezeichnet man mit dem Namen **Wärmeeinheiten**. In den meisten Fällen kann man für diese Bestimmungen einen mit Wasser gefüllten Cylinder *B* von ungefähr

Wie die Wärme, welche bei chemischen Processen sich bildet, angegeben und bestimmt wird.

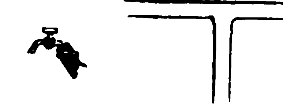
Der Verbrennungsapparat.



26 Zoll Höhe anwenden. In der Mitte des Bodens ist wasserdicht ein cylindrisches, oben spitz zulaufendes Gefäfs aus Zink *a* befestigt. Mit letzterem ist oben ein spiralförmig gewundenes kupfernes Rohr *bb* verbunden, welches bei *i* aus dem Cylinder heraustritt. Unten kann man in das Gefäfs *a* eine Lampe, mit Spiritus, Aether, Oel gefüllt, ein Wachs- oder Talglicht, Röhren in welche sich durch Wasserstoff reducirtes Eisen, Kobalt oder Nickel befinden, hineinbringen, deren Gewicht vor dem Entzünden bestimmt wird. Die Wärme der durch das Rohr *b* strömenden Gasarten wird so vollständig an das Wasser abgegeben, dafs dadurch kein Luftzug hervorgebracht werden

kann. Man mufs daher mit dem Ende *i* vermittelst des Rohres *d* einen Apparat verbinden, durch den Luft durch das Rohr hindurchgezogen wird, einen sogenannten Aspirator. Ein mit Wasser gefüllter Zinkcylinder *C*, dessen Deckel *f* in die mit Wasser gefüllte Rinne hineinpafst, so dafs dadurch ein luftdichter Verschlufs bewirkt wird, kann dazu angewendet werden. Oeffnet man den Hahn, so fliefst das Wasser heraus und in die Stelle desselben tritt Luft, welche durch das Gefäfs *a* und das Rohr *b* und *d* gehen mufs, hinein. Statt dieses Gefäfses kann man noch zweckmäfsiger zwei gewöhnliche Gasbehälter (s. oben p. 7. §. 7.) anwenden; mit dem Ende *i* verbindet man ein Rohr, welches sich in zwei Schenkel endigt und jeden derselben verbindet man mit dem Rohre *l* eines Gasbehälters; in die Oeffnung *i* des Gasbehälters steckt man einen mit einem Hahne versehenen Kork; diesen Hahn öffnet man zuerst und darauf den Hahn des Rohres *l*, ist der eine Gasbehälter entleert, so verschliefst man denselben und öffnet die Hähne des andern und füllt den erstern von Neuem. Man kann auf diese Weise sich einen ununterbrochenen Luftstrom verschaffen.

Der Aspirator.



In das Rohr *i* des Zinkcylinders *C* stellt man ein Thermometer, um die Temperatur der ausströmenden Luft zu beobachten; der Cylinder *B* ist mit einem Deckel verschlossen, durch den gleichfalls Thermometer gehen, die mehr oder weniger tief in die Flüssigkeit hineinragen, welche man durch einen Stab, an dem unten ein Blech befestigt ist, umrührt, damit die Temperatur allenthalben dieselbe sei. Das Gewicht des Wassers bestimmt man, so wie das des Gefäfses, und da die Wärmecapacität des Wassers nahe $10\frac{1}{2}$ Mal so viel beträgt als die des Zinkes und Kupfers, so dividirt man das Gewicht des leeren Apparats mit dieser Zahl und rechnet die so erhaltene Zahl zum Gewicht des Wassers hinzu. Um die Abkühlung oder Erwärmung durch die Luft zu beseitigen, beginnt man den Versuch, wenn das Wasser

etwa 5° unter der Temperatur des Raumes ist, in welchem man den Versuch anstellt, und beschliefst ihn, wenn die Temperatur 5° darüber ist, so dafs die Wärme, welche das Gefäfs während der ersten Hälfte der Operation von der Luft erhielt, während der zweiten Hälfte derselben wieder zurückgegeben wird. Was vom Brennmaterial nicht verbrannt wurde, wird gewogen.

Hat man Brennmaterialien, welche in einem solch kleinen Raum, wie der innere Cylinder ist, dessen Durchmesser ohngefähr 4 Zoll beträgt, nicht regelmäfsig und vollständig verbrennen, z. B. Torf, Holzsorten, Steinkohlen, Coaks zu untersuchen, so mufs man diesen Apparat so vergröfsern, dafs der Cylinder *a* die Gröfse eines kleinen Ofens erhält, der unten einen Rost hat, auf welchen man von der Seite das Brennmaterial aufwirft; zur Hervorbringung des Luftzugs, also als Aspirator, kann man grofse mit Wasser gefüllte Tonnen anwenden. Durch Versuche, die mit solchen und ähnlichen Apparaten angestellt worden sind, hat man gefunden, dafs an Wasser um 1° erwärmt wird durch Verbrennung von

Wie viel Wärme bei Verbrennen von Kohle, Wasserstoff, Alkohol, Holz u. s. w. sich bildet.

1 Th.	reiner Kohle	7912	Th.
1 -	Holzkohle	7500	-
1 -	Wasserstoff	34800	-
1 -	Kohlenoxydgas	2634	-
1 -	Grubengas	13185	-
1 -	Aetheringas	12030	-
1 -	Alkohol	6909	-
1 -	Aether	9431	-
1 -	Baumöl	9862	-
1 -	Eichenholz	2970	-
1 -	vollkommen trocknes Holz	3597	-
1 -	lufttrockn. Holz (m. 20 p. C. Feuchtigk.)	2945	-
1 -	- - (- 25 - -)	2700	-
1 -	Steinkohle (die beste)	7050	-
1 -	(fette von mittlerer Güte)	6000	-
1 -	Coaks (von 15 p. C. Aschengehalt)	6600	-
1 -	Torf (guter)	3000	-
1 -	- (gewöhnlicher)	1500	-

Temperatur der Wasserstoffflamme im Sauerstoffgase,

654. Verbrennt eine Substanz, so ist es zuerst die entstandene Verbindung, welche die ganze gebildete Wärme erhält, und von dieser wird die Wärme den Substanzen, womit sie gemengt ist, oder denen, welche ihr zunächst liegen, mitgetheilt; wie hoch die Temperatur der gebildeten Verbindung ist, kann man annähernd berechnen, wenn man die Wärmecapacität derselben kennt. Die Wärmecapacität des Stickstoffs ist 0,2734, die der Kohlensäure 0,221 und die des Wasserdampfs 0,8407, d. h. dieselbe Wärmemenge, durch welche 1 Th. Wasserdampf um 1° erhitzt wird, erhitzt 0,8407 Th. Wasser um 1°. Da nun, wenn 1 Th. Wasserstoff sich mit 8 Th. Sauerstoff verbindet, 34800 Th. Wasser um 1° erwärmt werden, so werden dadurch 41394 Th. Wasserdampf um 1° oder 1 Th. Wasserdampf um 41394° erhitzt, also die 9 Th. gebildeten Wasserdampfs um $\frac{41394^\circ}{9} = 4599^\circ$.

in der atmosphärischen Luft.

Hat man statt Sauerstoff zum Verbrennen atmosphärische Luft angewendet, so sind mit 23 Th. Sauerstoff, wenn man die übrigen Substanzen darin nicht berücksichtigt, 77 Th. Stickstoff oder mit 1 Th. Sauerstoff 3,348 Th. Stickstoff gemengt. Die Wärmemenge, durch welche 3,348 Th. Stickstoff um 1° erhitzt werden, erhitzt 0,915 Th. Wasser oder 1,088 Wasserdampf um 1°. Die mit 8 Th. Sauerstoff gemengte Stickstoffquantität bedarf also eben so viel Wärme, damit sie um dieselbe Temperatur erhitzt wird als 7,22 Th. Wasser oder 8,704 Wasserdampf; die Temperatur des Gemenges von Stickstoffgas und Wasserdampf ist demnach $\frac{41384}{9+8,704} = 2338^\circ$. Bequemer macht man diese Rechnung, wenn man die Wärmecapacität der durch den Verbrennungsprocefs erhitzten Gasarten auf die von Wassermengen zurückführt. 1 Th. Kohle verbindet sich mit $2\frac{2}{3}$ Th. Sauerstoff zu $3\frac{2}{3}$ Kohlensäure, deren Wärmecapacität gleich der von 0,810 Th. Wasser ist, die Temperatur der Kohlensäure beim Verbrennen der Kohle in Sauerstoffgas beträgt demnach $\frac{7912^\circ}{0,810} = 9768^\circ$

und in der Luft $\frac{9768}{0,810 + 2\frac{2}{3} . 0,915} = 3006^{\circ}$. 1 Th. Alkohol, worin 0,5212 Kohlenstoff, 0,1304 Wasserstoff und 0,34978 Sauerstoff enthalten sind, verbindet sich mit 2,0854 Sauerstoff zu 1,913 Kohlensäure und 1,1736 Wasser, die Wärmecapacität dieser Kohlensäure ist gleich der von 0,4228 Th. Wasser und die jenes Wasserdampfs gleich der von 0,9874 Wasser, die Temperatur der Alkoholflamme im Sauerstoffgase ist also $\frac{6909}{0,4228 + 6,9874}$ $= 4335$ und in der Luft $\frac{6908}{0,4228 + 0,9874 + 2,0854 . 0,915}$ $= 2086^{\circ}$, und wenn der Alkohol 20 p. C. Wasser enthält, 1900°. Berechnet man auf dieselbe Weise die Temperatur des heifsen Gasgemenges von wasserfreiem Holz, welches in der Luft brennt, unter der Voraussetzung, dafs alle Bestandtheile desselben sich sogleich mit dem Sauerstoff verbinden, so erhält man eine Temperatur von 1703°. Solche Berechnungen über die entwikkelte Wärme bei Verbrennungsprocessen, selbst wenn gute Beobachtungen über alle die Thatsachen, von denen man bei diesen Berechnungen ausgeht, vorhanden wären, erreichen zwar keinen grofsen Grad von Genauigkeit, da viele zufällige Umstände beim Verbrennen eintreten, welche nicht mit in die Rechnung aufgenommen werden können; man gewinnt aber dadurch einen guten Standpunkt, um die Erscheinungen bei der Verbrennung richtig auffassen zu können. Was angeführt worden ist, zeigt recht deutlich, warum z. B. eine viel höhere Temperatur beim Verbrennen der Substanzen im Sauerstoffgase als in der Luft oder beim Verbrennen der Holzkohle als des Holzes erzeugt wird, und dafs die Temperatur, welche hier für 0° berechnet ist, um so höher ist, je heifser die Luft und das Brennmaterial.

Temperatur des schmelzenden Platins.

655. Die Temperatur der Wasserstoffflamme giebt einen Anhaltspunkt, um die Temperatur, wobei verschiedene Erscheinungen eintreten, ungefähr zu bestimmen. In der Wasserstoffflamme beim Verbrennen des Wasser-

stoffs in der Luft kann man einen sehr dünnen Platindraht schmelzen. Die dazu nöthige Temperatur ist weit höher, als die zum Schmelzen des Eisens, des Granits, und überhaupt als die, welche wir in unseren Gebläseöfen zu erzeugen im Stande sind; die Temperatur, wobei die Erdrinde tropfbar-flüssig war, und die Temperatur, welche wir in unseren Hohöfen und in unseren Porcellanöfen erreichen, ist daher niedriger als 2338°. Die Temperatur, wobei der Basalt flüssig war, und die Temperatur der Vulkane, da man den Basalt und die Lava vor dem Löthrohr vermittelst einer Spiritusflamme schmelzen kann, ist noch viel niedriger.

der Hohöfen.

656. Die Gasarten, welche bei der Verbrennung entstehen, bilden, da sie durch die Wärme stark ausgedehnt werden, also viel leichter als die umgebende Luft sind, in derselben einen aufsteigenden Strom. Hält man einen Körper hinein, so theilen sie mit ihm ihre Wärme; auf diese Weise benutzt man sie, um Substanzen bis zu einer hohen Temperatur zu erhitzen. Läfst man sie durch Kanäle (Oefen) gehen, so geben sie ihre Wärme an die Wände der Kanäle ab und dienen zum Heitzen; zwei Anwendungen, welche für das gewöhnliche Leben und für den Chemiker von so grofser Wichtigkeit sind, dafs ich darauf ausführlicher zurückkommen werde.

Wovon ist das Licht einer Flamme abhängig?

657. Erhitzt man einen gasförmigen Körper bis 1000°, ja bis 2000°, so leuchtet er nur sehr schwach; erhitzt man einen festen oder flüssigen nur bis zu einer Temperatur von 500—600°, so fängt er schon an rothglühend zu werden; bis 1000° erhitzt, ist er weifsglühend und verbreitet ein starkes Licht. Verbindet sich Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas, so wird Wassergas gebildet, welches eine sehr hohe Temperatur hat, aber, da es ein gasförmiger Körper ist, nur wenig leuchtet. Verbrennt man Eisen, so verbreitet sich ein intensives Licht, weil das oxydirte Eisen nie gasförmig, sondern nur tropfbar-flüssig oder fest ist. Phosphor bringt beim Verbrennen ein starkes Licht hervor, weil Phosphorsäure erst bei der Temperatur der Weifsglühhitze gasförmig ist. Hält

man Platindraht oder ein Stückchen Kreide in eine Wasserstoffflamme, welche schwach leuchtet, so verbreitet sich, besonders wenn man durch die Flamme, um eine höhere Temperatur zu erhalten, Sauerstoffgas (s. oben p. 20.) blasen läfst, ein so intensives Licht, dafs es dem Sonnenlichte gleichkommt, obgleich das Wassergas seinen erhaltenen Wärmestoff noch mit dem Platin oder der Kreide getheilt hat, also beide eine niedrigere Temperatur haben, als das Wassergas allein. Das Licht, welches man vermittelst der Kreide erhält, hat man mit Erfolg statt des Sonnenlichts für Mikroskope angewendet. Dafs in den Flammen, durch welche wir uns Licht verschaffen, z. B. in der Flamme des Oels oder des Talglichtes, gleichfalls ein fester Körper in der Flamme selbst sich ausscheidet, welcher bis zum Weifsglühen erhitzt wird, werde ich gleich nachher anführen.

Das Anzünden und Auslöschen.

658. Einige Körper brennen bei der gewöhnlichen Temperatur, andere dürfen nur ein wenig erhitzt werden, andere bedürfen einer sehr hohen Temperatur. Phosphor leuchtet in der Luft bei der gewöhnlichen Temperatur, indem er sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet. Kohle bedarf einer hohen Temperatur; Stickstoffoxydgas dagegen verbindet sich mit dem Sauerstoffgase der Luft, ohne erwärmt zu sein. Die Temperatur, welcher die Körper bedürfen, um sich mit dem Sauerstoffgase verbinden zu können, hängt also nach diesen Beispielen nicht von der Verwandtschaft derselben zum Sauerstoff ab. Den wahren Grund kennen wir noch nicht; wir wissen nur aus Erfahrung, welcher Temperatur die Substanzen bedürfen, um sich mit dem Sauerstoffgase verbinden zu können, welche jedoch bei einem und demselben Körper, je nachdem er eine feste Masse, oder ein fein vertheiltes Pulver bildet, verschieden ist.

Entzündlichkeit brennbarer Substanzen.

659. Brennt ein angezündeter Körper fort, so be-

Fortbrennen

der entzündeten Substanzen.

ruht dieses darauf, dafs die durch das Verbrennen ein
Theils der Substanz erzeugte Temperatur die nächstli
genden Theile so stark erhitzt, dafs sie sich mit de
Sauerstoff verbinden können. Eisen z. B. brennt ang
zündet im Sauerstoffgase fort; der Theil des Eisens, we
cher brennt, theilt dem nächstliegenden von der Wärm
welche sich bei seiner Verbrennung erzeugt, so viel m
dafs er die zur Verbindung mit dem Sauerstoff erfo
derliche Temperatur erhält. Bringt man das brennen
Eisen in atmosphärische Luft, so wird dem Sticksto
derselben gleichfalls Wärme mitgetheilt, so dafs das de
brennenden Eisen zunächstliegende Stück nicht so vi
Wärme erhalten kann, als zu seiner Verbindung mit de
Sauerstoff nöthig ist; das brennende Eisen verlöscht d
her in atmosphärischer Luft sehr schnell. Legt man bre
nende Kohle auf einen kalten Körper, z. B. auf Eise
so entzieht dieses der Kohle einen Theil der durch d
Verbrennung gebildeten Wärme, und die Kohle, welc
sonst fortbrennen würde, verlöscht. Derselbe Fall tr
auch mit Gasarten ein; ist nur wenig Sauerstoffgas i
der Luft enthalten, z. B. in Gruben und Kellern, so e
löscht ein Licht schon darin, wenn der Mensch no
darin athmen kann, weil eine zu grofse Menge Wärm
an das Stickstoffgas abgegeben wird, im Verhältnifs z
der Menge Sauerstoffgas, welche sich mit dem brennb
ren Körper verbindet. Wasserstoffgas bedarf einer Tem
peratur von etwas über 300°, um sich mit Sauerstoffg
zu verbinden; werden beide Gasarten mit einander ge
mengt und entzündet, so theilen die entzündeten Thei
den nächstliegenden die zu ihrer Verbindung nothwendig
Temperatur mit. Wenn die Verbrennung des Wasser
stoffgases in der atmosphärischen Luft geschieht, so is
die Temperatur, welche sich erzeugt, noch grofs genug
um auch den der Luft beigemengten Stickstoff noch we
bis über 300° zu erwämen. Setzt man aber mehr Stick
stoffgas zu einem Gemenge von atmosphärischer Luft und
Wasserstoffgas hinzu, z. B. 7 Mal mehr als es enthält,

nimmt es so viel Wärme weg, dafs das Fortbren-
des Sauerstoffs und Wasserstoffs nicht mehr Statt
den kann. Dasselbe geschieht auch, wenn man zu
Maafs eines Gemenges, welches aus 1 Maafs Sauer-
gas und 2 Maafs Wasserstoffgas besteht, 8 Maafs
erstoffgas oder 9 Maafs Wasserstoffgas hinzusetzt.
Kohlensäure braucht man nicht einmal so viel zu-
etzen; Phosphor dagegen, welcher bei der gewöhnli-
Temperatur sich mit dem Sauerstoffgase verbindet,
ieht einem Gasgemenge die letzte Spur davon. Dia-
t und Graphit bedürfen einer sehr hohen Tempera-
um zu brennen; Holzkohle brennt schon viel leich-
Im Allgemeinen ist die Kohle um so entzündlicher,
eichter sie ist, wie es z. B. mit der Kohle der Fall
welche man durch ein unterdrücktes Verbrennen von
wand erhält.

660. Selbst Eisen und andere Körper, welche sonst bei einer hohen Temperatur brennen, kann man so
tellen, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur sich ent-
den; in diesem Zustande nennt man sie Pyrophore.

Pyrophore.

n Eisenoxyd, Kobaltoxyd oder Nickeloxyd durch
sserstoffgas (s. oben §. 37.) bei einer niedrigen Tem-
atur reducirt werden, welches schon bei 360° Statt
et, so entnimmt man den einzelnen kleinsten Theilen
Oxyds ihren Sauerstoff, ohne dafs das Metall, welches
schwer schmelzbar ist, zusammenbacken (zusammen-
tern) kann: man erhält also das Metall in dem mög-
st fein vertheilten Zustande. Schüttet man es in die
, so entzündet es sich von selbst. Mengt man mit den
alloxyden noch einen unschmelzbaren Körper, z. B.
nerde, so dafs dadurch die einzelnen Theile des re-
irten Metalles von einander getrennt sind und noch
iger zusammensintern können, so kann man bei der
duction selbst eine höhere Temperatur anwenden, ohne
s das reducirte Metall die Eigenschaft verliert, sich
n selbst an der Luft zu entzünden. Reducirt man
icht schmelzbare Metalle, z. B. Blei, so sintern sie zu-

sammen und entzünden sich nicht an der Luft. Der Kiesel, welcher, wenn man Fluorkieselkalium mit Kalium reducirt und die geglühte Masse in Wasser schüttet, im fein vertheilten Zustande ausgeschieden wird, ist, getrocknet, sehr leicht entzündlich; wird er aber in einem verschlossenen Gefäſse geglüht, wodurch die einzelnen Theile zusammensintern, so ist er in der Luft und im Sauerstoffgase vollkommen unentzündlich. Kohle, welche im dichten Zustande als Graphit und Diamant so schwer brennt, kann man sehr leicht entzündlich machen, wenn man die zu verkohlende Substanz, z. B. Korkspäne, mit Platinsalmiak mengt und bis zur Verkohlung erhitzt; die Kohle befindet sich durch das dazwischen liegende Platin in einem fein zertheilten Zustande. Sehr fein gepulverte Kohle, welche in Pulverfabriken aufgehäuft lag, hat sich von selbst entzündet. Zwei Theile schwefelsaures Kali mit einem Theil Kohle so stark erhitzt, daſs sich Schwefelkalium bildet, giebt gleichfalls eine von selbst sich entzündende Masse. Der seit langer Zeit bekannte Pyrophor, welchen man erhält, wenn man Alaun (schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde) mit Kienruſs mengt und erhitzt, entsteht durch das gebildete Schwefelkalium, welches sich darin gleichfalls im fein vertheilten Zustande befindet.

Fortbrennen der Pyrophore.

661. Bei den Pyrophoren sind zwei Umstände zu erklären, die Entzündung und das Fortbrennen. Die Entzündung kann erfolgen, wenn an einer einzigen Stelle der brennbaren Masse eine chemische Verbindung Statt findet; von dieser Stelle kann auf die nächstliegenden Theile durch die Wärme, welche an der ersten Stelle entsteht, die Verbrennung sich verbreiten, und von dieser weiter durch die ganze Masse. Hängen die einzelnen Theile der brennbaren Substanz zusammen, und hat man eine feste oder zusammengebackene Masse, so wird durch die naheliegenden Theile, welche den erwärmten Punkt vielfach berühren, diesem so viel Wärme entzogen, daſs entweder gar keine Verbrennung Statt findet,

oder

oder sie sogleich aufhört, eben so, als wenn man eine glühende Kohle auf kaltes Eisen legt; hat man aber eine fein vertheilte Masse, bei welcher wenig Berührungspunkte sind, also auch eine geringe Wärmeableitung Statt findet, so wird die Wärme nicht so schnell abgegeben, und die Verbrennung kann sich durch die ganze Masse verbreiten.

Entzündung der Pyrophore.

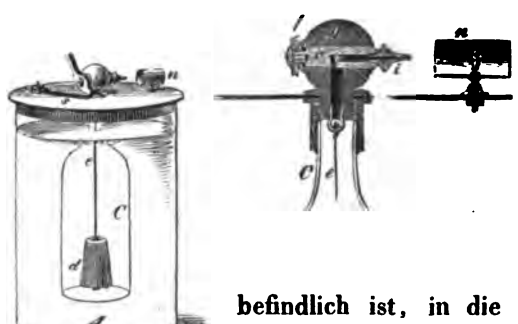
662. Welches die nöthigen Bedingungen sind, damit ohne Temperaturerhöhung, oder durch eine Temperaturerhöhung, wie sie durch eine Verdichtung einer Gasart an der Oberfläche einer festen Substanz gebildet werden kann, eine chemische Verbindung erfolgt, werde ich späterhin bei der Lehre von chemischen Verbindungen durch Contact weitläufiger anführen. Brennbare Körper verbinden sich im porösen Zustande nicht allein mit Sauerstoff, sondern viele poröse Metalle bewirken auch, ohne sich zu verändern, chemische Verbindungen von Gasarten, mit denen sie in unmittelbare Berührung kommen.

Entzündung von Knallgas durch poröses Platin.

Sehr wichtig ist das Platin in dieser Hinsicht geworden, weil man es sehr leicht im fein vertheilten Zustande erhalten kann; denn die Platinverbindungen werden schon bei einer niedrigen Temperatur durch Erhitzen zersetzt, und das Platin schmilzt noch schwerer als das Eisen. Die Entzündung des Wasserstoffs wird im Sauerstoffgas und sogar in atmosphärischer Luft sehr leicht dadurch bewirkt (s. oben §. 27.). So wie der Phosphor, weil er bei der gewöhnlichen Temperatur brennt, dem Gasgemenge jede Spur von Sauerstoff entzieht, so entzieht der Platinschwamm (fein vertheiltes metallisches Platin), welcher bei der gewöhnlichen Temperatur die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff hervorbringt, den Gasgemengen, zu denen man hinreichend Sauerstoff hinzugesetzt hat, alles Wasserstoffgas.

Das Platinfeuerzeug.

663. Die Eigenschaft des Platinschwamms, in der atmosphärischen Luft das Wasserstoffgas zu entzünden, hat man zu einem jetzt allgemein verbreiteten Feuerzeuge benutzt. Den Platinschwamm bereitet man auf die Bd. II, 2. p. 338 angeführte Weise und steckt den Ring, worin er



befindlich ist, in die Hülse *n*, welche nahe vor der Ausströmungsöffnung des Ansatzes *i* auf eine Messingplatte aufgeschroben ist. Durch dieselbe Platte geht der untere Theil des Hahnes *g*, an welchem eine Hülse, worin das Glasgefäfs *C* eingekittet ist, angeschroben und in welchem ein Haken befestigt ist, an dem der Draht *e* hängt, welcher auf einem Querdraht den Zinkkolben *d* trägt. In dem gläsernen Gefäfs *A* ist Schwefelsäure, die mit der sechsfachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt ist, enthalten. Die atmosphärische Luft, welche anfangs in dem Gefäfs *C* befindlich ist, läfst man, indem man ein Blättchen Papier vor die Hülse hält, so lange ausströmen, bis die Flüssigkeit in den Hals desselben hineingestiegen ist. Verschliefst man alsdann den Hahn, so entwickelt das Zink so lange Wasserstoff, als es mit der sauren Flüssigkeit in Berührung ist, und drängt die Flüssigkeit aus dem Cylinder *C*, bis das Zink frei steht. Drückt man den Ansatz *l* herunter, so strömt das Wasserstoffgas durch den Kanal *v* auf den Platinschwamm, entzündet sich und brennt mit schwacher Flamme vor der Oeffnung des Ansatzes *i*; hebt man den Druck auf, so dreht die Feder *s* den Conus *r* so weit herum, dafs der Hahn verschlossen ist, und Wasserstoff entwickelt sich von Neuem. Man kann auf diese Weise, bis alle Schwefelsäure mit Zinkoxyd gesättigt oder alles Zink aufgelöst ist, dieses Feuerzeug benutzen; man erneuert dann die Schwefelsäure oder das Zink, indem man einen Kolben über den ausgehängten Draht *e* herüber schiebt.

Man mufs das Feuerzeug häufig gebrauchen, weil sonst der Platinschwamm Feuchtigkeit anzieht und nicht mehr zündet; durch Erhitzen desselben, indem man das herausströmende Wasserstoffgas mit einem brennenden Lichte anzündet, kann man ihm die verlorene Eigenschaft wieder ertheilen.

Verbindung von Knallgas durch Platinblech, durch Platindraht.

664. Platin zeigt die Eigenschaft, die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs bei der gewöhnlichen Temperatur zu bewirken, nicht allein im pulverförmigen Zustande, sondern auch als Draht, auch ist die kleinste Menge von Platinschwamm dazu hinreichend; ein Glas, welches man mit einer dünnen Schicht Platin dadurch überzieht, dafs man es mit einer Auflösung von Chlorplatin in Alkohol überpinselt und bis zur vollständigen Zersetzung des Chlorplatins erhitzt, zeigt diese Eigenschaft schon. Platindraht und Platinblech zeigen sie gleichfalls, wenn ihre Oberfläche vollkommen rein ist, so dafs Platin in jeder Form, wenn man es durch Scheuern, Erhitzen, vermittelst Säuren oder Alkalien vollkommen gereinigt hat, die Verbindung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas hervorbringt; und wenn dieses nicht Statt findet, so liegt die Ursache in einem manchmal unmerklichen fremden Ueberzuge. Auch andere schwer schmelzbare Metalle, welche man im fein vertheilten Zustande erhalten kann, verhalten sich wie Platin; dahin gehören Palladium, Rhodium, Iridium. Auch Gold bewirkt die Verbindung, aber erst bei 120°. Selbst poröse Kohle, z.B. Buxbaumkohle, bewirkt chemische Verbindungen, wenn man sie in ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas, welches durch einen brennenden Körper sich entzünden läfst, hineinbringt; es entsteht eine heftige Detonation, indem Wasser gebildet wird und Schwefel sich absetzt.

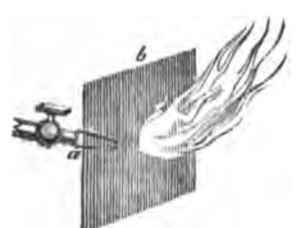
Auslöschen durch Entziehung von Sauerstoff.

665. Da die Verbrennung in der Luft in einer Verbindung der brennenden Substanz mit dem Sauerstoff besteht, so versteht es sich von selbst, dafs, wenn man den Zutritt des Sauerstoffs abhält, der brennende Körper verlöscht; ein brennender Körper, über den man eine Kappe

oder eine Glocke deckt, und glühende Kohle, welche man mit Sand oder Asche überschüttet, verlöschen. Zusammengesetzter sind die Erscheinungen, welche Statt finden, wenn brennende Substanzen durch die Entziehung der Temperatur, die zu ihrem Verbrennen nothwendig ist, verlöschen. Bläst man ein Licht aus, oder löscht man ein brennendes Feuer mit Wasser aus, so ist es der kalte Luftstrom oder das kalte Wasser, welche die Temperatur der brennenden Substanz so erniedrigen, dafs sie nicht mehr fortbrennen kann. Gasgemenge, welche, angezündet, heftig abbrennen, können nicht zum Fortbrennen gebracht werden, wenn sie mit anderen Gasarten gemengt worden sind, durch welche sie unter die zu ihrer Verbindung nothwendige Temperatur erkaltet werden. Brennendes Eisen, wie ich angeführt habe, erlöscht in der Luft, weil ihm durch den Stickstoff zu viel Wärme entzogen wird: so verlöscht eine brennende Kohle, wenn man sie auf ein kaltes Eisen legt. So kann, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff durch ein sehr enges Rohr ausströmen läfst, das Gemenge vor demselben entzündet werden, ohne dafs die Verbrennung im Rohr selbst sich fortsetzt. Am ausgezeichnetsten ist die Unterbrechung der Verbrennung eines Gasgemenges durch ein Metallnetz. Wenn man z. B. ein Metallnetz über eine Flamme hält, so geht die Flamme nicht durch das Netz, wenn es 400 Maschen (Löcher) auf den Quadrat-Zoll hat und der Draht — am besten nimmt man dazu Kupferdraht — $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{50}$ Zoll dick ist. Läfst man Aetheringas (s. p. 195.) aus einem Gasbehälter ausströmen und hält etwas vom Hahn *a* entfernt ein solches Netz *b*, so dafs der Strom des Gases hindurchgeht, so brennt das Gas, wenn es vor dem Netze entzündet wird, vor, aber nicht hinter demselben. — Man sieht aus diesem Versuch, dafs das Gas, welches vor dem Netze

durch Erkalten

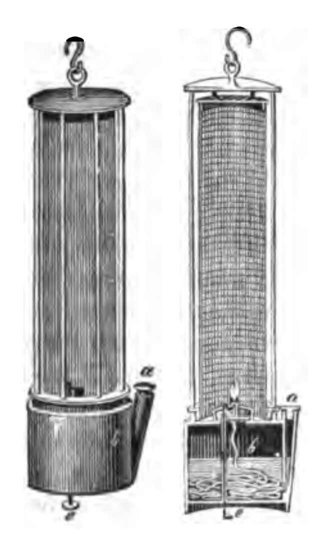
der Flamme durch ein Metallnetz.



brennt, da, wo es damit in Berührung kommt, so stark erkaltet wird, dafs es dem hinter dem Netze befindlichen Gasgemenge nicht die zu seiner Verbrennung nothwendige Temperatur mittheilen kann.

Die Sicherheitslampe.

666. Dieser Umstand hat die Erfindung einer sehr wichtigen Lampe, der Sicherheitslampe, veranlafst, welche darauf beruht, dafs man die Flamme einer Oellampe von allen Seiten mit einem Netze von Kupferdraht umgiebt, so dafs die Luft nur durch das Netz zur Flamme kommen kann. In den Oelbehälter *b* kann man von aufsen durch die Oeffnung *a* Oel eingiefsen, und mit dem Drahte *e*, welcher durch den engen Kanal *o* geht, putzt man den Docht. Läfst man Grubengas aus einem Gasbehälter auf die Flamme der Lampe strömen, so brennt es nur innerhalb des Drahtnetzes; sobald man aber die Lampe wegnimmt, hört die Verbrennung auf. — Bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff habe ich schon angeführt, dafs das Grubengas sich in grofser Menge aus den Steinkohlen in einigen Steinkohlengruben entwickelt, so dafs die Luft zuletzt damit ein detonirendes Gemenge bildet; wird dieses durch eine Lampe der Arbeiter entzündet, so ist die Ausdehnung der Luft so heftig, dafs die Arbeiter zu Boden geworfen und zerschmettert werden. In solchen Gruben bedient man sich jetzt der Sicherheitslampe, von deren Einrichtung die hier beigefügte Ansicht und der Durchschnitt ein Bild geben. Kommt man mit einer solchen Lampe in eine Luft, welche aus einem detonirenden Gemenge besteht, so findet die Explosion nur innerhalb



der Lampe Statt, die Entzündung geht nicht durch das Netz zur Luft aufserhalb der Flamme, und der Grubenarbeiter kann sich retten; die Grube wird dann durch einen künstlichen Luftzug, welchen man leicht hervorbringen kann, von dem explodirenden Gemenge gereinigt.

Die Flamme.

Verbindung mit und ohne Flamme.

667. Verbrennt Eisen, so bilden sich nur einzelne leuchtende Punkte, weil weder das Eisen selbst, noch auch das gebildete oxydirte Eisen, obgleich nahe am Verbrennungspunkte eine starke Weifsglühhitze erzeugt wird, gasförmig werden. Brennendes Wasserstoffgas dagegen, wenn es z. B. aus einer Röhre *a* herausströmt, bildet eine Flamme, welche aus zwei Theilen besteht; der innere *b* wird durch herausströmendes Wasserstoffgas gebildet; der äufsere *c*, welcher rund herum wie ein Mantel den inneren umgiebt, und in welchem sich der Sauerstoff der Luft mit dem Wasserstoffgase verbindet, besteht aus erhitztem Wassergase und Stickstoffgase. Der Luftzug, welcher durch das Aufsteigen der erhitzten Gasarten entsteht, bedingt die Form der Flamme. Brennt ein Stückchen Phosphor, so wird an dem Punkte, wo es angezündet wird, so viel Wärme entwickelt, dafs der Phosphor, welcher diesem Punkte nahe liegt, gasförmig wird und eine Flamme sich bildet, deren innerer Theil gasförmiger Phosphor, und deren leuchtende Hülle Phosphorsäure ist. Wie beim Phosphor der Verbrennungsprocefs vor sich geht, so findet er auch bei anderen gewöhnlichen Lampen Statt, bei denen wir uns der Dochte bedienen.

Die Wasserstoffflamme.

Der Docht.

Der Docht dient dazu, um fortdauernd neue Quantitäten der brennbaren Flüssigkeit der Flamme zuzuführen. Hält man zwei Glasstäbe so neben einander, dafs sie unten dicht zusammenstofsen, oben aber ein wenig von einander entfernt stehen, und stellt sie in eine Flüssigkeit, so sieht man, wie die Flüssigkeit zwischen beiden Stä-



ben etwa bis *b* in die Höhe steigt. Auf dieses Verhalten tropfbar-flüssiger Körper gegen feste werde ich späterhin ausführlicher zurückkommen. Ein Docht ist nichts Anderes als ein Bündel wollener Fasern, welche dicht neben einander liegen, und zwischen welchen, auf ähnliche Weise wie zwischen den Glasstäben, die Flüssigkeit sich in die Höhe zieht. Legt man einen solchen Docht *c* mit dem einen Ende in ein Gefäfs, in welchem sich eine Flüssigkeit, z. B. Alkohol, Oel oder Wasser befindet, und läfst man das andere Ende tiefer als die Flüssigkeit an der Seite herunterhängen, dann steigt die Flüssigkeit in das eine Ende hinauf und fliefst durch das andere wieder herunter, so dafs nach einiger Zeit das Gefäfs entleert wird. Von den gewöhnlichen Verbrennungsprocessen ist die Verbrennung des Alkohols die einfachste, welche in den einfachen Spirituslampen, deren man sich zu vielen Versuchen bedient, auf folgende Weise Statt findet: Der Docht, welcher durch eine Tülle *c* hindurchgeht, die in die Oeffnung der Lampe gut hineinpafst, zieht die Flüssigkeit in die Höhe bis in seine Spitze; angezündeter Alkohol entwickelt so viel Wärme, dafs der obere Theil des Dochtes rund herum mit gasförmigem Alkohol umgeben ist, welcher sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet und Kohlensäure und Wassergas bildet. Legt man einen sehr dünnen Eisendraht durch die Flamme, so sieht man recht deutlich, wie er in der Mitte, wo der gasförmige Alkohol sich befindet, ganz dunkel bleibt, in der heifsen Hülle aber, in welcher der Verbrennungsprocefs Statt findet, weifsglühend wird. Da der Alkohol leicht verfliegt, so löscht man die Flamme aus, indem man die Kappe *a*, wel-

Die Spiritusflamme.

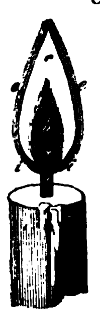


che luftdicht auf die Lampe aufgeschliffen ist, darauf stellt.

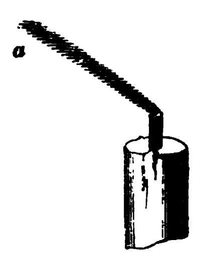
668. Viel zusammengesetzter sind die Flammen, in welchen die brennbaren Substanzen, ehe sie verbrennen, eine Zersetzung erleiden, und in denen eine Substanz früher verbrennt, als die andere; der letztere Fall tritt bei allen unseren gewöhnlichen leuchtenden Flammen ein. Im Aetheringase, so wie im gewöhnlichen Leuchtgase wird Kohle ausgeschieden, welche durch die Temperatur, die durch die Verbrennung eines Theils der brennbaren Substanzen entsteht, bis zum Weifsglühen erhitzt, und erst, wenn mehr Luft zutreten kann, verbrannt wird. Eine ähnliche Zersetzung findet in allen Flammen unserer Lichter Statt.

Die Flamme der Lichter.

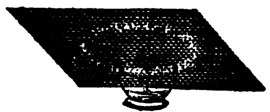
In der Mitte der Flamme ist es entweder das aus einer Oeffnung herausströmende Gas, oder die durch die bei der Verbrennung entstandene Wärme gasförmig gewordene Substanz *b*, welche der Docht in die Höhe zieht; diese wird von dem leuchtenden Theil *c* wie von einem Mantel umgeben, und der leuchtende Theil wiederum auf ähnliche Weise von einer dünnen, wenig leuchtenden Hülle *e*, worin die in dem leuchtenden Theil ausgeschiedene Kohle sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbindet. Unten an der Flamme bei *i* wird die Temperatur durch die fortdauernd zuströmende kalte Luft etwas erniedrigt, wodurch die blaue Farbe derselben, wie ich nachher beim Kohlenoxydgase anführen werde, entsteht.



Bläst man eine Flamme aus, z. B. ein Wachslicht, so steigen die brennbaren Gasarten vom Dochte gleich nach dem Ausblasen noch in die Höhe, und man kann sie in einiger Entfernung vom Dochte, bei *a* z. B., wieder anzünden. Hält man über die Flamme ein Metallnetz, durch welches die Flamme



nicht durchgeht, so kann man den innern Raum und die aufsteigenden brennbaren Gasarten noch besser beobachten. Legt man einen dünnen Eisendraht durch die Flamme, so



glüht er in der Mitte der Flamme gar nicht, in dem leuchtenden Theil nur schwach, dagegen in der äufsern Hülle *a*, in welcher durch die Verbrennung der Kohle eine hohe Temperatur erzeugt wird, sehr intensiv. Hält man eine Messerklinge, eine Porcellanschaale, oder irgend einen andern kalten Körper in den leuchtenden Theil *c* der Flamme, so beschlägt er mit Kohle, weil er der Kohle, welche in dem leuchtenden Theil ausgeschieden wird, die zu ihrer Verbrennung nothwendige Temperatur entzieht. Hält man denselben kalten Körper in eine nicht leuchtende Flamme, in eine Spiritusflamme z. B., so beschlägt er nicht. Das leuchtende Vermögen der Flamme beruht also darauf, dafs sich in der Flamme selbst Kohle ausscheidet, welche weifsglühend wird und erst nachher verbrennt.

Der Kienrufs.

Die Kienrufsdarstellung.

669. Leitet man die Verbrennung so, dafs man zu einem mit leuchtender Flamme brennenden Körper nur so viel Sauerstoff zutreten läfst, dafs blofs ein Theil derselben verbrennen kann, so gewinnt man eine grofse Menge von ausgeschiedener Kohle. Diese Operation macht man im Grofsen; die Kohle, welche man so gewinnt und als schwarze Farbe benutzt, nennt man Kienrufs. Man wählt zum Verbrennen harzreiche Substanzen; nimmt man z. B. Harz oder Theer, so erhitzt man sie in einem Topf *a*, zündet sie an und läfst nur wenig Luft hinzutreten. Von dem Topf geht eine Oeffnung in ein rundes Häuschen, dessen Wände *b* mit Fellen beschlagen sind, und welches oben mit einer schirmartigen Vorrichtung *d* aus gro-



ber Leinwand versehen ist; durc diese Leinwand findet der Zu Statt. Die ausgeschiedene Ko wird von dem Luftstrom in Häuschen mit fortgerissen, und se sich theils auf den Boden, th an die rauhen Felle, theils an Leinwand ab. Die schirmartige E richtung kann man herunterlass und dadurch zugleich von d Fellen den Kienrufs absch schütteln. Aufser dieser Einrichtung hat man noch vi andere, sich Kienrufs oder fein vertheilte Kohle zu v schaffen, welche nach derselben Theorie eingerichtet si Eben so kann man sich Lampenrufs verschaffen, we man eine Lampe so stellt, dafs dazu nur wenig Luft z treten kann, und die Flamme oben gegen einen Dec schlägt, woran sich der Rufs absetzt, den man von Z zu Zeit abschabt. Auf diese Weise wird durch V brennen von Sesamöl in China die Tusche bereitet. D Kienrufs, so wie überhaupt der fein vertheilten Ko sind noch einige fremde Substanzen beigemengt, wel bei der unvollkommnen Verbrennung sich bilden; i werde diese bei einer andern Gelegenheit anführen.

Destillation und Verkohlung des Holzes.

670. Aufser der Ausscheidung der Kohle findet be unseren leuchtenden Flammen noch eine andere Erschei nung Statt; ehe der brennbare Körper nämlich verbren erleidet er eine Destillation, durch welche er zerset

Verbrennung des Holzes.

wird. Wenn man z. B. Holz anzündet, so wird durc die Hitze, welche durch die Verbrennung entsteht, da dem brennenden Theil zunächst liegende Holz so stark erhitzt, dafs die flüchtigen Theile daraus aus-

getrieben werden und eine leuchtende Hülle rund herum um die nicht flüchtige Kohle bilden, zu welcher erst, wenn die flüchtigen Bestandtheile verbrannt sind, der Sauerstoff der Luft zutreten kann, wodurch sie alsdann gleichfalls verbrennt.

Man kann diese Erscheinung am besten verfolgen, wenn man die brennbaren Substanzen in einer Retorte der Destillation unterwirft. Alkohol und Aether destilliren unverändert über; bei diesen findet im Recht keine weitere Zersetzung Statt. Holz, Steinkohle und andere Substanzen dieser Art werden in ihrer Mischung bei der Destillation verändert und liefern sehr verschiedene Producte je nach der Temperatur, bei welcher sie destillirt werden, indem nämlich die drei Bestandtheile, woraus diese Körper bestehen, sich zu neuen eigenthümlichen Verbindungen vereinigen, welche vorher in ihnen nicht enthalten waren. Da die Veränderungen, welche sie erleiden, für das praktische Leben höchst wichtig sind, so will ich das kurz davon anführen, was eine theoretische Erklärung zuläſst.

Destillation des Holzes.

671. Wird Holz in einer Retorte der Destillation unterworfen, so daſs man die sich dabei bildenden gasförmigen oder tropfbar-flüssigen Substanzen auffangen, und wozu man einen ähnlichen Apparat wie zur Destillation des Quecksilberoxyds anwenden kann (s. 2.), dann verdichtet sich zuerst in der Vorlage Wasser, ein weiſser Rauch, welcher aus Dämpfen, die sich verdichten, besteht, füllt die Gefäſse, und Gase entwickeln sich, denen etwas von diesem Rauche beigemengt ist. In der Vorlage verdichtet sich dabei ein gelblich gefärbtes Oel. Das Wasser und das Oel werden nach und nach braun, und dieses zuletzt schwarz, indem es zugleich dabei dickflüssiger wird und in Wasser untersinkt, so daſs es zuletzt wie Pech in dem Retortenhalse erstarrt. Glüht die Retorte roth, so ist die Zersetzung vollendet. Im Beginn der Operation besteht das Gas aus Kohlensäure,

nachher aus Kohlenoxydgas; damit entwickelt sich zugleich etwas ölbildendes Gas und hauptsächlich Grubengas. In der Vorlage sind zwei Flüssigkeiten: eine wässerige, welche Wasser ist, worin hauptsächlich Essigsäure, Holzspiritus (s. oben p. 266. §. 304.) und Brandöl aufgelöst sind, und eine ölartige, welche aus einem Gemenge von flüchtigen Oelen (Brandöl) und aus harzähnlichen Körpern (Brandharz) besteht; aus dieser gewinnt man Paraffin, Eupion, Kreosot und mehrere andere interessante Substanzen; beide Flüssigkeiten werden späterhin weitläufiger abgehandelt werden. In der Retorte bleibt Kohle zurück.

Bei einer grofsen Anzahl von Holzarten und Strohsorten, die jedoch nur lufttrocken angewandt wurden, in welchem Zustande sie noch ungefähr 25 p. C. Wasser enthalten, welches nicht chemisch gebunden ist, betrug bei einer raschen Destillation, wobei eine hohe Temperatur angewandt wurde, der Kohlengehalt nicht unter 12 und nicht über 17 p. C., bei einer langsamen Destillation aber, wobei eine niedrige Temperatur angewandt wurde, nicht unter 24 und nicht über 28 p. C. Diese Verschiedenheit in der Quantität der zurückgebliebenen Kohle rührt daher, dafs Wasserdampf, wenn er über glühende Kohle streicht, zersetzt wird, wodurch Kohlenoxydgas und Wasserstoff gebildet werden. Wenn daher das Holz, welches den Wänden der Gefäfse zunächst liegt, verkohlt ist, und diese Kohle schon glühet, dann ist das in der Mitte liegende Holz erst so stark erhitzt, dafs es noch Wasser entwickelt, welches, wenn es mit der glühenden Kohle in Berührung kommt, zersetzt wird und dadurch Kohle fortnimmt. In der ersten Hälfte der Operation bilden sich die Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und in der zweiten die Verbindungen (Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas), welche nur aus zwei einfachen Stoffen bestehen. In der Holzflamme, worin ganz derselbe Procefs Statt findet, welchen ich so eben beschrieben habe,

Warum ist die Quantität der Kohle verschieden?

sind es das Brandöl und das Harz, bei deren Verbrennung die Kohle ausgeschieden wird, wodurch die Flamme leuchtet.

Asche.

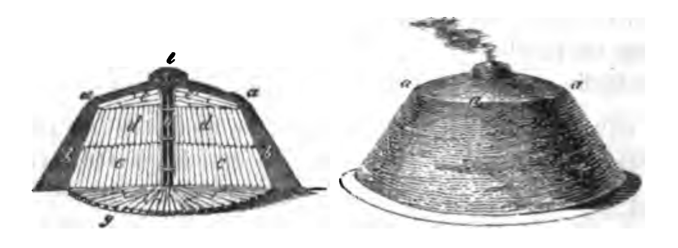
672. Wird die Kohle verbrannt, so hinterläfst sie einen Rückstand, welcher nach den verschiedenen Holzarten, sowohl was die Quantität als die chemische Natur der Bestandtheile anbetrifft, verschieden ist. Eichenholz z. B. hinterläfst $\frac{2}{5}$ p. C., Buchenholz $\frac{1}{2}$ p. C. Asche; obgleich diese der Quantität nach sehr unbedeutend ist, so ist sie doch wegen ihrer Bestandtheile sehr wichtig. Beim Kali, welches man vorzugsweise aus dieser Asche gewinnt, werde ich darauf zurückkommen.

Verkohlung des Holzes

673. Zündet man einen langen Holzspahn an, und taucht ihn, je nachdem die Flamme fortschreitet, in ein Rohr, welches unten zugeblasen ist, so wird die Kohle, von der die Luft abgehalten wird, nicht verbrennen; man kann so Holz im Kleinen verkohlen. Hält man den Holzspahn mit dem brennenden Theile nach oben, und senkt darüber, je nachdem die Flamme sich weiter nach unten verbreitet, ein an dem oberen Ende zugeblasenes Glasrohr, so verbrennt die Kohle gleichfalls nicht; nur gelingt dieser Versuch nicht im Kleinen, weil das Holz zu bald verlöscht. Es ist dieses gerade die Methode, Holz im Grofsen zu verkohlen, welches am besten in stehenden Meilern (Holzstöfsen, worin die Scheite senkrecht stehen) geschieht. Der kreisförmige Boden worauf man den Meiler aufbauen will, mufs von der Mitte, wo er am höchsten ist, nach dem Rande zu schwach abschüssig sein; der Durchmesser des Kreises kann bis zu 45 Fufs betragen. In der Mitte gräbt man drei Pfähle, 1 Fufs weit von einander entfernt, fest in den Boden ein, welche man durch Zweige so mit einander zusammenbindet, dafs sie dieselbe Lage gegen einander behalten. Auf den Boden legt man horizontal lange Scheite Holz *g*,



in stehenden Meilern.



und stellt auf diese zuerst eine Reihe Holzscheite *c*, welche nahe an den Pfählen senkrecht stehen, aber je mehr sie sich dem Rande nähern, geneigt gestellt werden; auf diese stellt man eine zweite Reihe Holzscheite *d*, und manchmal auf diese noch eine dritte Reihe. Ueber diese Reihen legt man alsdann eine Anzahl Holzscheite *e*, welche so geneigt gegen die Pfähle liegen, dafs der obere Theil des Meilers dadurch eine abgerundete Form erhält. Den ganzen Meiler bedeckt man mit Rasen oder nasser Kohlenlösche *b* (kleine Kohlen); nur unten am Fufse macht man eine Anzahl Löcher, damit Luft hineintreten kann. Oben in den Kanal *o*, welcher durch die drei Pfähle gebildet wird, wirft man brennende Substanzen und Kohlen hinein; diese bleiben aber durch eine Vorrichtung, nämlich durch eine Art Rost von Holzscheiten, in einer geringen Entfernung von der oberen Oeffnung des Kanals liegen. Wenn die Kohlen angefangen haben gut zu brennen, dann schüttet man durch die Oeffnung mehr Kohlen hinein um dadurch ein Entzünden des oberen Theils des Meilers zu bewirken. Ist der Rost durchbrannt, so fallen die brennenden Kohlen bis auf den Boden des Kanals, welcher schnell mit neuen Kohlen ganz vollgefüllt wird, so dafs oberhalb der Oeffnung die Kohlen *i* hoch aufgehäuft liegen. Die Kohlen werden oben auch mit Lösche bedeckt, und der Meiler wird auf diese Weise unten und oben zugleich entzündet. Das Feuer verbreitet sich schnell, da man besonders die trockensten Scheite nahe an die Pfähle stellt und leichtentzündliche Substanzen zwischen die Scheite steckt. Die Kohlen in

dem Kanale *o*, welche mehrere Male verzehrt werden, müssen jedesmal schnell durch neue ersetzt werden. Das Feuer verbreitet sich rund herum um den Kanal *o*, und insbesondere nach dem oberen Theile des Meilers hin; am oberen Theile, nämlich von *a* bis *a*, liegt die Lösche nicht so dicht, wie an den Seiten; durch diese Lösche findet also der Zug der heifsen Gasarten Statt. Ist das Holz oben im Meiler in einiger Entfernung rund um den Kanal *o* als verkohlt anzusehen, so bedeckt man diese Stelle mit dichterer Lösche, damit durch diese der Zug nicht mehr Statt finden kann und sich mehr nach *a* hinzieht, wo man rund herum die Decke von Lösche etwas vermindert. Wird der Rauch, welcher durch diese dünne Schicht entweicht, lichter, oder zeigt sich sogar eine blaue Flamme, so wird die ganze obere Decke des Meilers zwischen *aa* mit dicker Lösche belegt, welche fest getreten wird, und gleich unterhalb *a* werden rund um den Meiler herum Löcher gestochen. Der Zug geht nun unten durch die Scheite *g* nach dem Kanale *o* hin, und von dort zur Seite nach diesen Löchern, die man so lange, als ein dicker weifser Rauch herausströmt, offen läfst; erscheint aber eine helle Flamme, wird sie besonders blau, so verstopft man diese Löcher und macht etwas tiefer andere, und so fährt man fort, bis man nach und nach an den Fufs des Meilers gelangt, wo zuletzt aus den untersten Löchern der Rauch herausschlägt. Wenn so die Verkohlung beendigt ist, so deckt man den Meiler dicht zu, damit keine Luft zutreten kann, und läfst ihn mehrere Tage erkalten; dann zieht man nach und nach, indem man den Meiler immer bedeckt hält, die Kohlen unter der Lösche hervor und begiefst die noch glimmenden mit Wasser. Wo man keine Lösche hat und Rasen anwenden mufs, zieht man den Rasen von dem verkohlten Meiler ab und bedeckt ihn mit Sand; auch löscht man die brennenden Kohlen, wenn man kein Wasser hat, mit Sand aus. Man sieht recht deutlich, wie man durch die Löcher unten am Fufse des Meilers,

durch welche die Luft in den Meiler hineintritt, und durch die Löschdecke *b* den Zug und die ganze Operation leiten kann; indem man dadurch, dafs man die Löschdecke dicker oder dünner legt, und dadurch, dafs man Löcher verstopft oder öffnet, den Zug und die Verkohlung willkührlich leiten kann. Ein Maafs Holz giebt nahe an $\frac{7}{10}$ Maafs Kohlen bei guter Leitung des Meilers; gewöhnlich rechnet man von 100 Th. Holz dem Maafse nach 61 bis 65 Th. Kohle, oder dem Gewichte nach 24 Th. in stehenden Meilern. In verschlossenen Gefäfsen dagegen destillirt, erhält man zwar von 100 Th. Holz 82 Th. Kohle dem Maafse nach, welches jedoch, weil diese Kohle sehr leicht ist, nur 23 Th. dem Gewichte nach beträgt. Bei der Essigsäure will ich ausführlicher die Versuche anführen, welche man angestellt hat, um sowohl bei den gewöhnlichen Meilern, als auch in besonders dazu erbauten Oefen die Flüssigkeiten, welche sich bei der Verkohlung des Holzes bilden, zu benutzen.

Destillation der Steinkohle.

Verschiedene Steinkohlenarten.

674. Unterwirft man die Steinkohle, auf ähnliche Weise wie das Holz, der Destillation, so erhält man gleichfalls Kohle als Rückstand, zwei Flüssigkeiten und ein Gemenge von brennbaren Gasen. Die Kohle, welche als Rückstand bleibt und die man im gewöhnlichen Leben Coaks nennt, ist nach der verschiedenen Zusammensetzung der Steinkohlen verschieden; es finden bei ihr alle Mittelstufen von einer dichten, festen Masse an bis zu einer höchst porösen und schwammigen, Statt. Man kann in dieser Hinsicht die Steinkohlen leicht untersuchen, wenn man sie gepulvert in einem gut zugedeckten Tiegel erhitzt. Ist der Rückstand pulverförmig, so nennt man sie Sandkohlen; ist er zu einer festen Masse zusammengesintert, Sinterkohlen; schmilzt das Pulver, bläht sich auf und hat der poröse Rückstand die Form

Sandkohle, Sinterkohle,

Form des Tiegels angenommen: Backkohlen. Es ist, wie aus der Zusammensetzung hervorgeht, nicht das verschiedene Verhältnifs der Kohle zu den beiden anderen Bestandtheilen, von welchen dieses ungleiche Verhalten der Steinkohlen abhängt, sondern es rührt dieses von dem Verhältnifs des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu einander her. Es besteht die

Backkohle.

Backkohle von Obernkirchen aus	90,40 Ko.	4,88 Wa.	4,72 Sa.
Backkohle von Newcastle	- 89,19 -	5,31 -	5,56 -
Sinterkohle	- 84,56 -	5,32 -	10,12 -
Sandkohle	- 78,32 -	5,38 -	16,30 -

Die Steinkohlen enthalten gewöhnlich zwischen 1,5 bis 2 p. C. Stickstoff, z. B. die Backkohle von Obernkirchen 1,68 p. C., welcher von dem angegebenen Sauerstoffgehalt noch abzuziehen ist.

Ein harz- oder bernsteinähnlicher Körper kann Ursache des Backens sein.

Digerirt man fein gepulverte backende Kohle längere Zeit mit Aether, so zieht dieser einen harzähnlichen Körper aus und die Kohle verliert an ihrer backenden Eigenschaft. Untersucht man die Schichten ein und desselben Steinkohlenlagers, so beobachtet man zwischen der dichteren Steinkohle stärkere und dünnere Schichten von sogenannter mineralischer Holzkohle, die manchmal nur mit dem Mikroskop zu erkennen sind. Sie besteht aus dünnen Fasern und ist eine Sandkohle. Hieraus könnte man schliefsen, dafs die backende Eigenschaft der Kohle von einem beigemengten harzähnlichen Körper herrührt, welcher, indem der Faserstoff der vorweltlichen Pflanzen sich zu dieser Faserkohle zersetzt, aus dem Harz derselben entstanden sei. Als solcher harzartiger Körper ist schon der Bernstein bekannt und da aus der anatomischen Beschaffenheit des gröfsten Theils der in der Steinkohle enthaltenen zersetzten Hölzer folgt, dafs sie zu den Nadelhölzern gehörten, so würde der Körper, welcher das Harz geliefert hat, vorher eine terpenthinartige Substanz gewesen sein.

Je mehr also der Wasserstoff überwiegend ist, um so leichter schmilzt die Kohle; die bei der Destillation

gebildeten tropfbar-flüssigen und gasförmigen Producte fallen natürlich darnach auch verschieden aus. Bei überwiegendem Sauerstoff ist es der Sauerstoff, bei überwiegendem Wasserstoff der Wasserstoff, welcher die Kohle mit sich nimmt, eine stark backende Steinkohle giebt daher viel und mit schön leuchtender Flamme brennendes Gas.

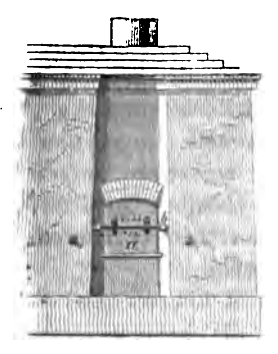
Verschiedene Anwendung der verschiedenen Steinkohlenarten.

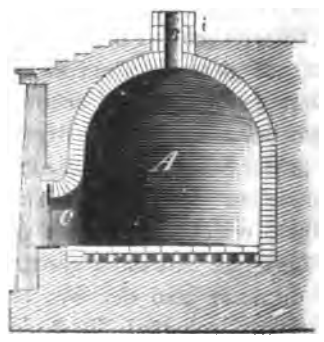
675. Je mehr Kohle in der Steinkohle enthalten ist, um so gröfser ist ihre Heitzkraft. Giebt sie nur wenig Gas, so ist sie, wenn sie unmittelbar mit den Körpern, die man erhitzen will, in Berührung kommt, z. B. beim Ziegelbrennen, sehr gut zu verwenden; dagegen leistet sie bei Flammenöfen weniger. Für diese sind Sinterkohlen am besten anwendbar, denn obgleich Backkohlen mehr brennbares Gas geben würden, so verstopfen sie, indem sie schmelzen, die Zwischenräume des Rostes. Mit einer Sandkohle von geringem Kohlegehalt kann man weder schnell noch stark heitzen. Die gröfste Hitze geben die verkohlten Steinkohlen, die Coaks.

Darstellung der Coaks.

676. Die Verkoakung geschieht entweder in Meilern und ist dann der Holzverkohlung mehr oder weniger ähnlich, oder in Oefen. Letztere Methode ist die bessere und sowohl bei gröbern Kohlen als bei ganz kleinen anwendbar; kleinere Kohlen werden ihres geringeren Preises wegen gewöhnlich dazu verwendet.

Die Oefen sind 9 Fufs hoch, haben 9 Fufs unten





im Durchmesser. Von der vorhergehenden Operation sind sie noch so warm oder werden so stark angewärmt, daſs sich die hineingeworfene Kohle entzündet. Hundert Scheffel Kohle breitet man gleichartig auf dem Boden aus und setzt die Thür *a* vor, welche man vermittelst zweier Keile, die man zwischen die Stange *b* und die Thür *a* einschlägt, an ihre eiserne Zarge (den in der Ofenöffnung eingemauerten eisernen Rahmen) dicht antreibt. Die Fugen verschmiert man mit Lehm. Luft dringt so viel durch die nicht ganz dichten Wände des Ofens hinein, daſs die aus der Kohle sich entwickelnden Gasarten verbrennen und die für die weitere Gasentwickelung nöthige Wärme sich bildet. Je nachdem die Kohlen mehr flüchtige Bestandtheile haben und der Schornstein niedriger ist, öffnet man successiv die Löcher in der Thür *a* nach 16 oder 24 Stunden. Die Kohlenschicht ist 2 Fuſs hoch, die der zusammengebackenen Coaks $1\frac{1}{2}$ Fuſs. Gegen das Ende der Operation, welche ohngefähr 72 Stunden dauert, bekommt die Masse perpendiculäre Risse. Wenn keine Gasentwickelung mehr Statt findet und die Oberfläche etwas Asche zeigt, so nimmt man die Thür weg, die Coaks heraus und füllt den Ofen wieder, nachdem er 2 — 3 Stunden erkaltet ist. 100 Scheffel Steinkohlen geben ungefähr 100 — 112 Scheffel Coaks, wovon 1 Scheffel 48 Pfund wiegt. Gewöhnlich pflegt man 6 Oefen und zwar in zwei Reihen an einander zu bauen.

Flüssige Producte der Destillation.

677. Bei der Destillation besteht das tropfbar-flüssige Produkt aus zwei Flüssigkeiten, wovon die eine Wasser, welches etwas kohlensaures und schweflichtsaures Ammoniak aufgelöst enthält, und die andere Theer ist. Der Theer besteht aus einer Auflösung von harzähnlichen (Brandharze) und flüchtigen, den flüchtigen Oelen ähnlichen Körpern (Brandöle); die flüchtigeren gewinnt man daraus durch Destillation mit Wasser und wendet sie zur Auflösung von Kautschuck an. Man gewinnt daraus Naphtalin, Phenol, wie schon angeführt wor-

den ist, und mehrere andere Substanzen, die späterhin noch zu erwähnen sind, wie das Anilin. Bei der Destillation des Holzes waren die Gasarten von geringer Wichtigkeit, bei der Steinkohle sind sie von grofsem Interesse geworden. Das Gas, welches man aus den Steinkohlen, die am meisten Wasserstoff enthalten, gewinnt, enthält viel Aetheringas und brennt mit einem so schönen Lichte, dafs es in dieser Hinsicht alle gewöhnliche Erleuchtungsmittel übertrifft. Da man in vielen europäischen Hauptstädten dieses Gas zur Erleuchtung im Grofsen darstellt, so halte ich es für passend, die Methode der Darstellung hier kurz anzuführen.

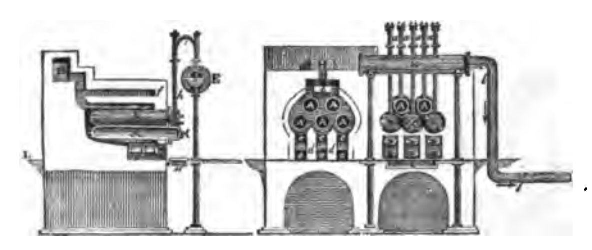
Gasarten bei der Destillation. Leuchtgas.

678. Das Gasgemenge, welches man bei der Destillation der Steinkohlen erhält, besteht hauptsächlich aus Grubengas, Aetheringas und Wasserstoffgas; es ist verschieden zusammengesetzt nach der Natur der Steinkohle und der Temperatur, bei welcher man destillirt. Dafs die Temperatur einen grofsen Einflufs hat, ersieht man schon daraus, dafs Grubengas und Aetheringas, durch sehr stark erhitzte Röhren geleitet, in Kohle und Wasserstoffgas zerlegt werden. Das meiste und beste Gas kann man von der Cannelkohle, einer sehr stark backenden Steinkohle, erhalten; 1 Pfund derselben giebt ungefähr $4\frac{1}{2}$ Cubik-Fufs Gas. Bei einer Destillation, welche im Grofsen angestellt wurde und mehrere Stunden dauerte, bestand das erhaltene Gasgemenge im Anfange der Destillation aus 13 Aetheringas, 82,5 Grubengas, 3,2 Kohlenoxydgas, 0 Wasserstoffgas, 1,3 Stickstoffgas, und hatte ein specifisches Gewicht von 0,650. Das Gas, welches nach 5 Stunden erhalten wurde, enthielt 7 Aetheringas, 56 Grubengas, 11 Kohlenoxydgas, 21,3 Wasserstoffgas, 4,7 Stickstoffgas, und hatte ein specifisches Gewicht von 0,500; nach 10 Stunden enthielt es 0 Aetheringas, 20 Grubengas, 10 Kohlenoxydgas, 60 Wasserstoffgas, 10 Stickstoffgas und hatte ein specifisches Gewicht von 0,345. Aufserdem bildet sich durch den Schwefelkies, welcher den Steinkohlen

beigemengt ist, Schwefelwasserstoffgas, wovon das Gas, welches zum Erleuchten angewandt werden soll, sorgfältig gereinigt werden mufs.

Leuchtgas aus Steinkohlen. Oefen und Cylinder zur Destillation.

679. Je nach dem Verbrauch an Gas baut man mehrere Oefen neben einander. In jedem Ofen *) werden fünf eiserne Cylinder *A*, welche man gewöhnlich Retorten nennt, so neben einander gestellt, dafs sie von dem auf dem Rost *c* brennenden Feuer stark erhitzt werden; *o* ist der Aschenfall, und *feH* sind die Züge für das Feuer, welches auf dem Rost *c* brennt. Sie müssen so eingerichtet sein, dafs bei dem geringsten Aufwand von Brennmaterial die Retorten die nöthige Hitze erhalten; diese sind hinten zu und vorn offen. Durch einen eisernen Deckel, welchen man leicht wegnehmen und wieder anlegen kann, können sie, indem die Fugen mit Lehm verstrichen werden und der Deckel noch durch eine Schraube, die durch einen Bügel geht, fest angeschroben wird, luftdicht verschlossen werden. In diese Cylinder wirft man die Steinkohlen, welche, wenn das Gas ausgetrieben worden ist, in poröse Coaks ver-



wandelt sind. Der Cylinder wird hierauf geöffnet, und die glühenden Coaks werden herausgeharkt, wobei man die Platte *n* öffnet; sie fallen alsdann in das unter dem Ofen befindliche Gewölbe und werden so dem Arbeiter durch ihre Hitze nicht beschwerlich.

Fortleitung

680. Das Gas, welches sich entwickelt, entweicht

*) Der erste Theil der Zeichnung ist der Durchschnitt eines Ofens, der zweite die vordere Ansicht zweier Oefen.

der Destillationsprodukte.

durch das eiserne Rohr *hi* in den gemeinschaftlichen Kanal *E*, welcher halb mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Das Rohr geht bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit, so daſs durch dieselbe jeder Cylinder abgesperrt ist und man ihn öffnen kann, ohne daſs das Gas aus dem Apparate durch den geöffneten Cylinder heraustreten kann. In dieses Rohr treten nun die entwickelten gasförmigen Substanzen, von denen diejenigen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig sind, sich gröſstentheils darin verdichten. Aus der oberen Hälfte des Kanals geht ein Rohr *l* zuerst senkrecht bis unter den Boden herunter, und dann horizontal weiter fort. An diesem Rohr ist an der unteren Fläche ein zweites angebracht, welches unten offen ist; dieses geht in ein cylindrisches Gefäſs hinein, welches in einem gröſseren Behälter steht.

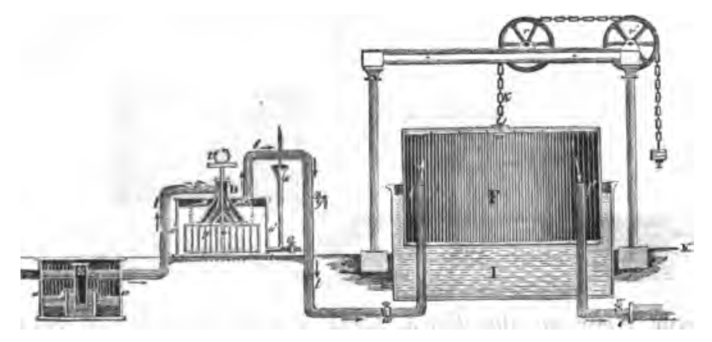
Absonderung der verdichteten Flüssigkeiten.

Während der Destillation flieſsen nun fortdauernd die tropfbar-flüssigen Substanzen, welche sich in dem Kanal *E* angesammelt haben, in das Rohr *S* herunter, daraus in das cylindrische Gefäſs, und aus diesem in den groſsen Behälter, woraus sie alsdann von Zeit zu Zeit herausgenommen werden.

Reinigung des Gases.

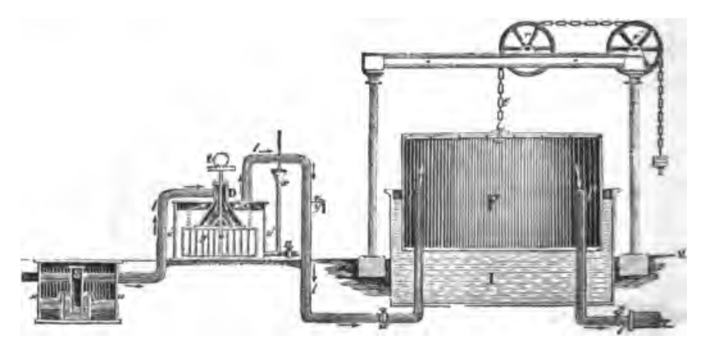
681. Das Gas geht, da es durch diese Einrichtung vollkommen von der Luft ausgeschlossen ist, in dem horizontalen Rohre weiter fort in den Reinigungsapparat *D*; dieser besteht aus einem groſsen cylindrischen Gefäſse, welches vollkommen luftdicht verschlossen werden kann, und an dessen Deckel eine trichterförmige Vorrichtung angebracht ist. Durch die Spitze des Trichters geht eine Stange *v*, welche vermittelst eines Rades *t* und einer Kur-

bel bewegt werden kann; an dieser Stange befindet sich unten ein Rahmen *g* mit Querstäben. Dieses Gefäfs wird durch das Rohr *x* mit Kalk, welchen man mit Wasser angerührt hat, bis über die Hälfte gefüllt. Dreht man die Kurbel, so bewegen sich Stange und Rahmen um ihre Achse, und der Kalk, welcher etwa zu Boden gesunken war, wird aufgerührt und schwimmt in der Flüssigkeit. Das Gas strömt durch das Rohr *l* in den Hals des Trichters, drückt die Flüssigkeit darin herunter, und entweicht von allen Stellen des Trichterrandes in kleinen Blasen, welche durch die Flüssigkeit in die Höhe steigen und mit dem Kalk in vielfache Berührung kommen, welches auch der Zweck dieser Operation ist; der Kalk verbindet sich nämlich mit dem Schwefelwasserstoff des Gases, und nimmt dadurch den höchst unangenehmen Geruch desselben fort. Mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd kann man leicht untersuchen, ob das Gas noch Schwefelwasserstoffgas enthält. An dem Rohre *l*,



wodurch das Gas weiter geleitet wird, bringt man nämlich ein Rohr mit einem Hahn *y* an, und taucht dies Rohr in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd; öffnet man ein wenig den Hahn, so strömt das Gas durch die Auflösung. Die geringste Spur Schwefelwasserstoff, welche dem Gase beigemengt war, bringt, indem sie Schwefelblei bildet, eine intensive Färbung der Flüssigkeit hervor. Man erneuert dann den Kalkbrei, indem man den

Hahn *p* öffnet, den unbrauchbar gewordenen Kalkbrei abfliefsen, und, nachdem man wieder den Hahn verschlossen hat, durch das Rohr *x* ein neues Gemenge hineintreten läfst. Um das Gas recht rein zu erhalten, kann man es durch zwei solche Apparate gehen lassen. Da das Gas die Flüssigkeit in dem Trichter herunterdrückt, so ist es in den Röhren, welche es zu diesem Apparate leiten, in zusammengedrücktem Zustande, und zwar entspricht der Druck dem einer Wassersäule, deren Höhe so viel beträgt, als die Flüssigkeit innerhalb des Trichters tiefer steht, als aufserhalb. Daher steht die Flüssigkeit im Rohre *S* tiefer als aufserhalb, und man hat deshalb das Rohr *h* von dem Kanal *E* an bis *i* hinauf verlängern müssen, weil, wenn man eine Retorte öffnet, die Flüssigkeit aus dem Kanal *E* im Verhältnifs zum Druck innerhalb des Rohres *l* in die Höhe steigt. Um diesen Druck zu vermeiden, wendet man in einigen Gasfabriken



zum Reinigen des Gases Gefäfse von derselben Gröfse wie *D* an, welche aber mit Heu, das man mit Kalkbrei benetzt hat, angefüllt werden; am Boden derselben läfst man das Gas hineinströmen und oben geht es durch ein anderes Rohr wieder heraus. Sehr zweckmäfsig ist es, das Gas, ehe es gewaschen wird, abzukühlen, indem man es durch Röhren leitet, die mit kaltem Wasser umgeben sind und durch zufliefsendes Wasser kalt erhalten werden, wobei noch flüssige Producte verdichtet werden.

Der Gasbehälter

682. Von dem Reinigungsgefäfse geht das Gas nun weiter in den Gasbehälter *F*; dieser wird aus Eisenblechstücken, die mit einander vernietet sind, verfertigt, und steht in einem grofsen cylindrischen Gefäfse, welches fast bis an den Rand mit Wasser gefüllt ist. Der Gasbehälter hängt an einer Kette *k*, welche über zwei Räder *rr'* geht, und an deren anderes Ende *Z* man Gewichte hängt. Wenn die Operation beginnt, so verschliefst man den Hahn *m'* und öffnet den Hahn *w*; der Gasbehälter steht alsdann ganz tief auf dem Boden von *J*. Je mehr Gas sich entwickelt, desto höher steigt er, die Kette wickelt sich auf der andern Seite ab, und verhindert, da diese Seite dadurch schwerer wird, dafs durch das Gewicht des Gasbehälters das Gas darin zusammengedrückt wird, indem sie dem Gewichte, um welches er beim Heraussteigen aus der Flüssigkeit schwerer wird, ungefähr das Gleichgewicht hält. Aufserdem kann man durch Gewichte, welche man bei *Z* an die Kette hängt, den Druck im Innern des Gasbehälters noch genauer reguliren *).

Fortleitung des Gases zum Gebrauch.

683. Hat man so viel Gas erhalten, als man bedarf, so verschliefst man den Hahn *w*, und nimmt, wenn man das Gas zur Beleuchtung anwenden will, von den Gewichten bei *Z* so viel herunter, dafs das Gas im Gasbehälter durch dessen Schwere selbst sich im zusammengedrückten Zustande befindet. Sollte der Gasbehälter zu leicht sein, so beschwert man ihn mit Gewichten. Der Druck, welchen man anwenden will, ist dadurch regulirt, dafs das Wasser um ein Bestimmtes aufserhalb des Gasbehälters höher steht, als innerhalb. Oeffnet man alsdann den Hahn *m'*, so strömt durch das Rohr *l'* das

*) Der innere Durchmesser der Cylinder beträgt 1 Fufs, alle übrigen Theile des Apparates sind nach demselben Maafsstabe gezeichnet, den Gasbehälter ausgenommen, wobei der Maafsstab nur halb so grofs ist, so dafs der Durchmesser des Gasbehälters gewöhnlich 33 bis 40 Fufs beträgt.

Gas zu den Orten hin, wo man es benutzen will. Im Winter mufs man das Gas, ehe es in die Stadt geleitet wird, durch Röhren, die in der freien Luft stehen, leiten, damit sich aller Wasserdampf, der bei der Temperatur der Luft sich daraus ausscheiden kann, niederschlägt, sonst verstopfen sich leicht die Röhren, die aus den unter der Erde liegenden das Gas zu den Brennern führen, durch Eis, welches man jedoch leicht durch etwas hineingegossenen Alkohol auflösen kann.

Leuchtgas aus Oel.

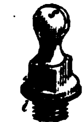
684. Werden fette Oele (Baumöl, Mohnöl u. a.) in einer Retorte, bei der Temperatur, bei welcher sie kochen, destillirt, so bleibt wenig Kohle zurück. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus fetten Säuren und anderen Verbindungen, welche an einem anderen Orte angeführt werden sollen; von Gas wird wenig entwickelt, Wenn man aber die Oele in ein rothglühendes Gefäfs tröpfeln läfst, so erhält man aus 1 M. Oel 750 M. Gas, welches ungefähr 30 p. C. Aetheringas enthält; selten enthält es 40, manchmal aber auch nur 18 bis 25 p. C. Das specifische Gewicht dieses Gases ist natürlich nach diesem Gehalte verschieden, gewöhnlich von 0,8 bis 0,9; doch kann man es von 0,674 bis 1,110 erhalten. Man benutzt dieses Gas gleichfalls zur Erleuchtung, indem man zur Darstellung alsdann wohlfeilere und schlechte Oelsorten anwendet; der grofse Gehalt desselben an ölbildendem Gase ist der Grund, warum es mit weit schönerer Flamme brennt, als das Steinkohlengas, und $2\frac{1}{2}$ Mal mehr Licht, als dieses giebt. Zur Darstellung des Gases wendet man eine eiserne Retorte an, wovon man den dritten Theil mit kleinen Coaks- oder Ziegelsteinstückchen füllt, um dem Oele viele Berührungspunkte zu geben. Die Retorte, welche in einem Ofen bis zum Rothglühen erhitzt wird, steht mit einem Oelbehälter durch ein Rohr, das mit einem Hahne versehen ist, in Verbindung; durch diesen, je nachdem man ihn mehr oder weniger öffnet, kann man einen stärkeren oder schwächeren Strahl von Oel in die Retorte hinunterfliefsen lassen. Aus der Retorte

geht auf eine ähnliche Weise, wie das Rohr *ih* in das Rohr *E* bei der Steinkohlengasbereitung, ein Rohr in den Oelbehälter bis unter die Oberfläche des Oels, damit sich dasjenige Oel, welches nicht zu einem gasförmigen Körper zersetzt worden ist, darin verdichtet und noch einmal wieder in den glühenden Cylinder zurückgeführt wird. Das gebildete Gas geht durch ein Rohr, welches an dem oberen Theile des Oelbehälters angebracht ist, zum Gasbehälter, ohne dafs es einer weiteren Reinigung bedarf. Es ist dieses das Gas, welches man in starke Gefäfse hineingepumpt und comprimirt hat, um es als tragbares Gaslicht zu benutzen. (s. oben p. 318. §. 403.)

Aus Harz und Theer gewinnt man gleichfalls, indem man einen ganz ähnlichen Apparat wie zum Oel anwenden kann, ein Gas, welches eben so schön brennt, wie das Oelgas.

Die Brenner.

685. Das Leuchtgas läfst man entweder durch eine Oeffnung ausströmen oder durch eine gröfsere Anzahl, die in einem kugelförmigen Knopf *c* so gegen einander geneigt eingebohrt sind, dafs die Flammen sich nicht vereinigen (Hahnenspornflamme).



Gewöhnlich pflegt man 3 Löcher zu bohren und diese durch einen dünnen Schnitt *s* zu vereinigen, wodurch man eine fächerförmige Flamme erhält (Fledermausflügelflamme). Das meiste Licht erhält man bei einer Flamme, die wie die der Oelflamme durch einen doppelten Luftzug unterhalten wird. Durch das Rohr *a* strömt das Gas zwischen zwei Cylinder, welche oben durch eine Decke verbunden sind, in der 12—16 kleine Oeffnungen sich befinden. Auf den Ring *bb* wird ein ähnlicher Glascylinder wie bei den Oellampen aufgesteckt. Jede Flamme hat einen eignen Hahn.

Der künstliche Luftzug.

Der Luftzug.

686. Bei einem brennenden Lichte stört ein Zutritt von zu viel kalter Luft, oder von zu wenig Luft die regelmäfsige und vollkommene Verbrennung, Kohle wird unverbrannt ausgesondert, das Licht brennt dunkel und leuchtet ungleich. Um dieses zu verhindern, mufs man den Luftzug so leiten, dafs für eine bestimmte Quantität der brennenden Substanz eine bestimmte Menge Luft zuströmt; man erreicht dieses dadurch, dafs man um den brennenden Körper einen Kanal (Schornstein) von einer bestimmten Weite und Höhe anbringt. Solcher Vorrichtungen bedarf man gleichfalls, um durch den raschen Zutritt der Luft zu den brennbaren Körpern eine hohe Temperatur sich zu verschaffen; denn dazu mufs man in dem kleinsten, vor Abkühlung geschützten Raume die gröfste Menge brennbarer Substanzen, welche die meiste Wärme geben, in der kürzesten Zeit verbrennen.

Die Geschwindigkeit der warmen Luft in einem Schornstein.

687. In der Physik wird gezeigt, dafs der Weg, welchen ein Körper auf der Erdoberfläche in der ersten Secunde durchfällt, $15\frac{5}{8}$ Fufs beträgt und dafs die Geschwindigkeit, welche ein Körper erlangt hat, der einen bestimmten Weg a zu durchfallen hat, $\sqrt{15\frac{5}{8} \cdot 4 \cdot a}$ oder $7{,}906\sqrt{a}$ beträgt, ferner, dafs die äufsere Luft mit einer Geschwindigkeit in einen Schornstein hineinströmt, mit der ein Körper fällt, nachdem er einen Weg zurückgelegt hat, welcher so viel beträgt, als die Länge der durch die erhöhte Temperatur ausgedehnten Luftsäule in dem Schornsteine, wenn sie auf die Temperatur der äufseren Luft reducirt wird, verschieden von der Länge des Schornsteines ist, oder was dasselbe ist, verschieden ist von der Länge einer Luftsäule von der Temperatur der äufseren Luft, welche den Schornstein füllt. Da 1 Theil Luft sich von $0° - 100°$ um 0,3665 oder um $\frac{100}{273}$ ausdehnt, so ist also, wenn die Temperaturgrade der Luft des Schornsteins a, die der äufsern Luft b, die Höhe des

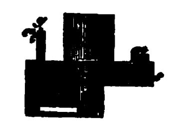
Schornsteins h genannt wird, die Differenz der beiden Luftsäulen $h - h\frac{1+0{,}003665 \cdot b}{1+0{,}003665 \cdot a} = \frac{h(a-b)}{273+a}$, wenn die Temperatur der Luft über 0° und $h - h\frac{1-0{,}003665 \cdot b}{1+0{,}003665 \cdot a)} + \frac{h(a+b)}{273+a}$, wenn sie unter 0° ist. Der Schornstein habe z. B. eine Höhe von $27\frac{1}{3}$ Fufs, die Luft darin eine Temperatur von 100°, und die äufsere Luft 0°, so wird die Luftsäule von $27\frac{1}{3}$ Fufs, wenn sie bis 0° erkaltet wird, nur eine Höhe von $\frac{27\frac{1}{3}}{1+0{,}003665 \cdot 100} = \frac{27\frac{1}{3}}{1{,}3665} = 20$ Fufs haben; folglich würde die Luft mit einer Geschwindigkeit in den Schornstein hineinströmen, mit welcher ein Körper fällt, nachdem er $27\frac{1}{3} - 20$ Fufs, also 7,3 Fufs gefallen ist, oder mit einer Geschwindigkeit von $\sqrt{15\frac{5}{8} \cdot 4 \cdot 7{,}02} = 7{,}906\sqrt{7\frac{1}{3}} = 21\frac{1}{3}$ Fufs in der Secunde. Man kann leicht, wenn man die Weite des Schornsteines kennt, berechnen, wie viel Luft in einer Secunde hineinströmt; wenn diese z. B. 2 Quadrat-Fufs beträgt, so strömt in jeder Secunde 42,3 Cubik-Fufs Luft hinein, und ist die Höhe des Schornsteins 4 Mal gröfser, so wird sie 84,6 Cubik-Fufs betragen. Aus diesen Berechnungen, welche nur angeführt sind, um eine allgemeine Idee von dem Luftzuge und dessen Regulirung zu geben, sieht man, dafs, um eine grofse Hitze in einem Zugofen zu erzeugen, es auf die Gröfse des Rostes, die Länge und Weite des Schornsteines, und auf die Temperatur der darin befindlichen Luft ankommt; eben dasselbe tritt bei unseren Lampen mit regulirtem Luftzuge ein. Dazu kommen aber noch viele andere Umstände, z. B. das specifische Gewicht der Gasarten, welche beim Verbrennen sich bilden, so dafs es unmöglich ist, durch Berechnung die zu erreichende Wirkung genau zu bestimmen. Durch viele Versuche hat man jedes Brennmaterial, und für die verschiedenen Schmelzungsprocesse die vortheilhaftesten Verhältnisse gefunden, welche man bei der Anlage von Oefen, oder

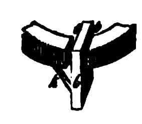
der Verfertigung von Lampen zu befolgen hat, wobei man sich jedoch so einrichtet, dafs, wenn die Localität oder besondere Umstände eine genaue Nachahmung nicht erlauben, man sehr leicht in diesen Verhältnissen Veränderungen machen kann. Die Verbrennung in den Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge, in den Zug-, Flammen- und Gebläseöfen ist so wichtig, und kommt bei vielen chemischen Versuchen so häufig vor, dafs ich gezwungen bin, hier bei der atmosphärischen Luft eine kurze Beschreibung derselben einzuschalten.

Spiritus- und Oellampen mit doppeltem Luftzuge.

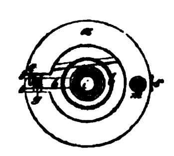
Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge.

687. Die Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gehört zu den unentbehrlichsten Instrumenten des Chemikers, so dafs sehr viele genaue Versuche nur mit derselben angestellt werden können. Der Docht *c* kann zwischen zwei Cylindern, welche unten durch eine Platte verbunden sind, vermittelst des gezahnten Rades *e* und der gezahnten Stange *g*, hoch und niedrig gestellt werden. An der Stange *g* ist nämlich unten eine Querstange *o*, und an dieser ein Ring befestigt, auf welchen der Docht *cc* gesteckt wird; damit die Querstange auf und nieder gehen kann, ist der Behälter *b* angebracht. Dieser steht mit dem Spiritusbehälter *aa* nur durch das Rohr *k* in Verbindung, indem nämlich zwischen *a* und *a* ein kleiner Zwischenraum sich befindet, oder indem man *aa* an *b* zwar anlöthet, aber so, dafs keine andere Verbindung, als durch das Rohr *k*, zwischen ihnen Statt findet. Bringt man diese Vorrichtung nicht an, so findet beim Anzünden der Lampe häufig eine Explosion Statt, indem nämlich, wenn ein Theil des Spiritus verbrannt

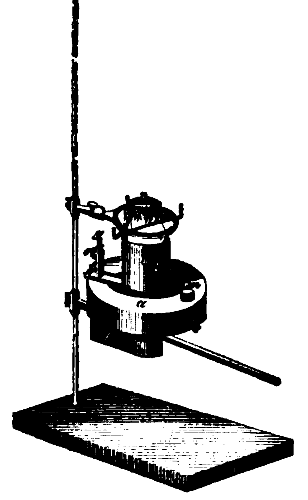




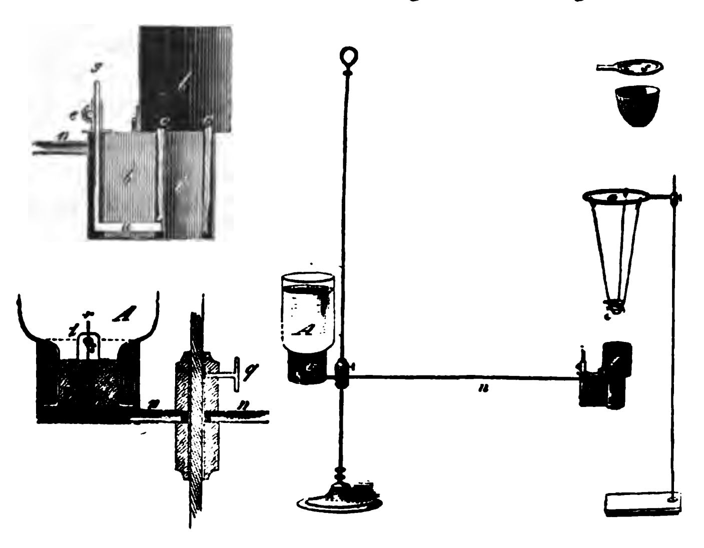
ist, die atmosphärische Luft, welche sich alsdann in dem Behälter *a* befindet, mit Alkoholdampf sich mengt. Bei *m* ist eine Oeffnung, in die man den Spiritus eingiefst, und welche man nachher mit einem Kork verschliefst. In die vordere Wand ist ein Stückchen Glas *s* eingekittet, damit man sehen kann, wie viel Spiritus in dem Behälter *a* ist; *l* ist der Schornstein. Dadurch, dafs man den Docht höher oder niedriger stellt, wird der zuströmenden Luft mehr oder weniger Spiritus zugeführt; der Luftzug zum Docht findet aufserhalb an der Seite, und innerhalb durch den Kanal *i* statt. Der Docht mufs vollkommen gerade geschnitten werden und nie einen verkohlten Rand haben. Wenn die Lampe genau nach diesem Maafse ausgeführt wird, so schmilzt man darüber in einem kleinen Platintiegel, in welchen 20 bis 25 Grammen Wasser hineingehen, und welcher ungefähr eben so viel wiegt, 55 Grammen kohlensaures Natron in ungefähr 15 Minuten; eine Lampe, mit welcher man nicht wenigstens 12 Grammen schmelzen kann, mufs man verwerfen. Bei der Analyse kieselhaltiger Verbindungen werde ich auf diese Probe weitläufiger zurückkommen. Man mufs für chemische Versuche zwei solche Lampen besitzen, eine zum Schmelzen, und die zweite zu anderen Versuchen; an der letzteren können die Stangen, welche die Lampe tragen, stärker, an der andern hingegen müssen alle Theile so dünn als möglich sein, um nur sehr wenig Wärme wegzunehmen.



Probe dieser Lampen.



Sehr zweckmäfsig ist es, den Spiritusbehälter von dem Dochte so viel als möglich zu entfernen. Der Behälter *b* steht durch ein enges Rohr *n* mit dem Behälter *a* in Verbindung; in diesem steht umgekehrt die Spiritusflasche *A*; sie ist mit einem Kork *o* verschlossen, in dessen Mitte ein metallenes Rohr befindlich ist, durch welches der Draht *r* geht; auf diesen ist ein Kegel *s* aufgesteckt; das eine Ende, dem Kegel zunächst, geht durch



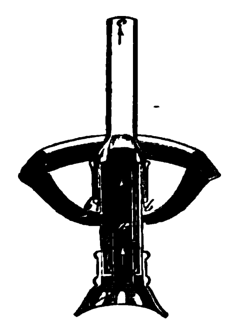
ein enges Loch des Bügels *t*. Wenn man die Flasche gefüllt hat, so zieht man Draht herunter, so dafs der Kegel die Oeffnung verschliefst und man, ohne dafs von der Flüssigkeit etwas ausfliefst, die Flasche umkehren kann. Stellt man sie in den Behälter *a*, so drückt die Spitze des Drahts gegen den Boden und hebt den Kegel, so dafs von der Flüssigkeit so viel ausfliefsen kann, dafs ihre Oberfläche mit dem unteren Rande der Flasche gleich steht, und dieser Stand bleibt beständig derselbe, denn in dem Verhältnifs, wie von dem Spiritus verbraucht wird, steigt Luft durch das Rohr in die Flasche hinein und eine entsprechende Menge Spiritus fliefst heraus. Man

Man thut wohl, diese Lampe zuerst so zu stellen, daſs die Oberfläche des Spiritus so hoch als möglich am Dochte herauf geht, ohne daſs jedoch ein Ueberflieſsen beim Brennen Statt finden kann und befestigt sie dann mit einem Kitt auf dem Tisch. Die Gegenstände, welche man erhitzen will, ruhen auf getrennten Gestellen; die Platintiegel hängt man am besten in Platindrähten auf, die man an den Ring eines Gestells befestigt.

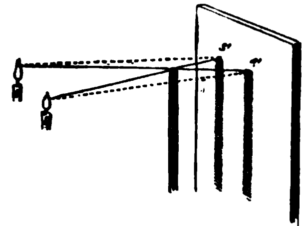
Oellampe mit doppeltem Luftzuge.

687. Ganz ähnlich, wie die Verbrennung in dieser Lampe, ist die des Oels in den gewöhnlichen Sinumbra-Lampen. Durch den Kanal *e* tritt das Oel aus dem Oelbehälter, der so hoch als möglich angebracht ist, zum Docht *o*, welcher durch eine Vorrichtung, unterhalb der brennenden Flamme, damit sie keinen Schatten giebt, höher und tiefer gestellt werden kann. Die Luft strömt durch die Löcher *i* in den innern Kanal *a*, und durch *bb* zu der äuſsern Seite des Dochtes; durch die Länge und den Durchmesser des cylindrischen Glases, welches über die Flamme gestellt wird, und durch welches die heiſsen Gasarten in die Höhe steigen, wird der Zug bedingt. Wie diese Vorrichtungen das Verbrennen befördern, kann man sogleich sehen, wenn man den Cylinder wegnimmt, oder einige von den Löchern *i* verstopft. Dadurch, daſs das Oel bei der Destillation etwas Kohle zurückläſst, setzt sich nach und nach am Dochte Kohle ab, so daſs er von Zeit zu Zeit gereinigt werden muſs. Da das Oel, so wie es beim Verbrennen verzehrt wird, weniger hoch am Dochte hinaufgeht, so geschieht die Verbrennung, je mehr das Oel abnimmt, desto schlechter. Diesem hat man durch ein Uhrwerk, welches man unten im Fuſs angebracht hat, und das eine Pumpenstange hin und her bewegt, und so fortdauernd Oel bis oben an den Docht hinaufpumpt, so daſs stets ein Theil desselben überflieſst. abzuhelfen ge-

Sinumbra-Lampe.



von Flammen zu bestimmen. mit einander vergleicht. In einiger Entfernung von einem mit weifsem Papier überzogenen Rahmen stellt man einen Stab *i* auf und von diesem in einer viel gröfsern die Lichter. Der Schatten *s'* des Stabes wird durch das Licht *e* erleuchtet und der Schatten *e'* durch das Licht *s*.



Zu einer genauern Vergleichung ist nothwendig, dafs die Schatten so dicht als möglich an einander liegen und alles fremdes Licht abgehalten wird. Man nimmt defshalb einen Kasten von 9 Zoll Höhe und Breite und 8 Zoll Tiefe, dessen hintere Wand aus weifsem Papier besteht und der vorn offen ist. Zwei schwarze hölzerne Stäbe von ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser stellt man gleich weit von der Mitte des Papiers, die mit einem schwarzen Strich angegeben ist und $2\frac{2}{3}$ Zoll von dem Papier entfernt auf. Die Lichter stellt man so, dafs die Ränder der Schatten auf dem Strich sich berühren. Nimmt man zwei Lichter von genau derselben Beschaffenheit, so ist die Entfernung derselben von den Schatten, wenn diese gleich beleuchtet sind, dieselbe. Nimmt man statt des einen Lichtes zwei, drei oder vier von derselben Beschaffenheit, so verhalten sich die Entfernungen, in welche man diese Lichter bringen mufs, um gleiche Beleuchtung des Schattens wie durch das eine zu bewirken, wie $\sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4}$ u. s. w., so dafs man durch diesen Versuch dasselbe beweisen kann, was man, indem man von den Gesetzen der Ausstrahlung ausgeht, folgert, dafs das Licht nach den Quadraten der Entfernung vom leuchtenden Gegenstand abnimmt. Vermittelst dieses Gesetzes bestimmt man leicht die Lichtstärken der Flammen. Man stellt diese in solchen Entfernungen, dafs die Schatten gleich erleuchtet sind, mifst die Entfernung der Flammen von dem Schatten, welchen sie erleuchten, mit



einem gewöhnlichen Maafsstabe und nimmt von dem Maafsverhältnifs die Quadratzahl. Ein Wachslicht mufste z. B. 1 Fufs von dem beleuchteten Schatten entfernt werden, wenn eine Oellampe 2 Fufs davon entfernt war, die Entfernungen verhalten sich also wie 1 : 2 und die Lichtstärke wie wie 1 : 4. Die Lichtstärke von Wachs, Stearinsäure, Talg und Oel (in einer Lampe mit eingezogenem Cylinder brennend, s. oben §. 688.) auf diese Weise für dieselbe Brennzeit und dieselbe Gewichtsmenge bestimmt, verhält sich wie 1 : 0,93 : 0,82 : 2, und die von 45 Cub.-Fufs Leuchtgas aus Steinkohlen ist gleich der von 1 Pfund Oel. Berechnet man die Kosten dieser Erleuchtungsmittel nach den gewöhnlichen Preisen, wornach 1000 Cub.-Fufs des Steinkohlengases ungefähr 3 Thlr., also 45 Cub.-Fufs nahe 4 Sgr. kosten, so verhält sich der Kostenaufwand, um gleiche Helligkeit zu erzeugen, beim Wachslicht, Talglicht, bei der Oellampe und Gasflamme wie 10 : 3,5 : 1 : 1,14. Das Licht einer Talgflamme ist stets wechselnd in dem Verhältnifs, wie sich die Schnuppe bildet, so dafs die Stärke desselben sehr bald auf die Hälfte heruntersinkt, während die des Wachs- und Stearinsäurelichts constant bleibt. Das Abfallen des Dochtes bei den letzteren bewirkt man dadurch, dafs man diesen mit etwas salpetersaurer Wismuthoxydlösung tränkt, wovon der schwere Rückstand ein Umbiegen des verkohlten Theils des Dochtes bewirkt, der dadurch mit der Luft in Berührung kommt und verbrennt. Eine Oellampe giebt bald eine gröfsere, bald eine geringere Menge Licht, auf dieselbe Menge Oel berechnet, wenn man den Docht mehr oder weniger in die Höhe schraubt, bei einer übrigens vollständigen Verbrennung, und die Gasflammen geben nur bei einer bestimmten Höhe die gröfste Menge Licht und diese Höhe ist nach der Natur des Gases verschieden. Um die gröfste Menge Licht zu erzeugen, mufs man nach diesen Versuchen nur so viel Luft zur Flamme zulassen, als eben zum Verbrennen nöthig ist, damit so viel als möglich Kohlenstoff ausgeschieden werde, aber doch auch hinreichend, damit dieser vollständig verbrenne und die

Verhältnifs der Lichtmenge zu den Kosten bei Wachs-, Stearinsäure-, Talg-, Oel- und Gaslicht.

Temperatur der Flamme so hoch als möglich steigere. Diese drei Bedingungen sind am vollständigsten bei den Lampen mit eingezogenem Cylinder erfüllt, wenn der Docht $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hat.

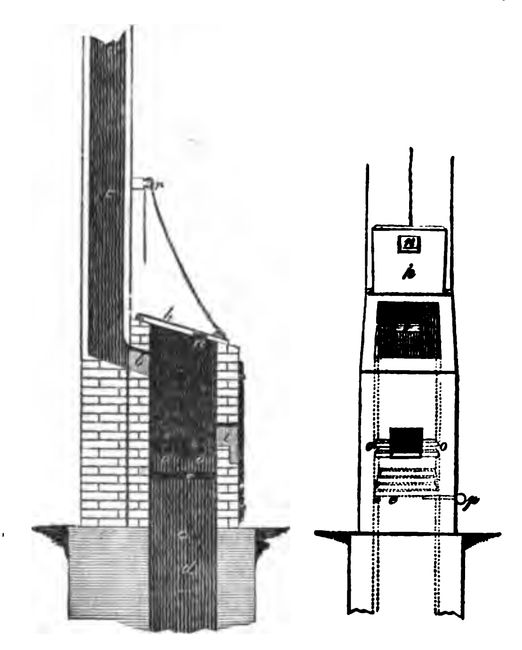
Mit demselben Apparat kann man sich leicht überzeugen, daſs eine Flamme das Licht der andern fast ganz vollständig hindurchläſst, denn ein Schatten, durch zwei Flammen erleuchtet, ist gleich stark erleuchtet, man mag beide Flammen neben einander stellen oder die eine so hinter die andere, daſs das Licht der hintern vollständig durch die vordere hindurch gehen muſs, um zum Schatten zu gelangen; ja sogar durch 7 Flammen geht das Licht, ohne merklich geschwächt zu werden, hindurch. Bei den Lampen mit doppeltem Luftzuge erhält also der beleuchtete Gegenstand, sowohl vom hintern Theil der Flamme als vom vordern, sein Licht, so daſs im Allgemeinen, welches auch die Form der Flamme sei, kein Licht dadurch verloren geht.

Tiegelöfen.

Tiegelöfen.

691. Gewöhnliche Oefen zu kleinen Schmelzversuchen, zum Kochen und zum Digeriren, werden bei den verschiedenen Operationen, bei denen man sie anwendet, beschrieben werden; sehr oft reicht eine gute Zeichnung schon hin, ein deutliches Bild davon zu geben. Von einem Zugofen, welchen man gebraucht, wenn man zum Schmelzen, zum Destilliren, oder zum Rösten (Erhitzen beim freien Zutritt der Luft) einer hohen Temperatur bedarf, will ich die Einrichtung jedoch gleich anführen. Da wo man den Ofen anlegen will, durchbricht man, wenn es angeht, den Fuſsboden, so daſs der Aschenfall im Keller ist, und der Zug aus dem Keller kommt. Der Schmelzraum des Ofens selbst besteht aus einem runden oder viereckigen Raum. Beim Schmelzen im Tiegel verliert man durch die vierkantige Form an Brennmaterial,

beim Rösten und Destilliren ist dagegen diese Form vorzuziehen; in der Zeichnung ist daher die vierkantige angenommen. Der Durchschnitt dieses Raumes ist ein Quadrat, wovon eine jede Seite die Länge von $1\frac{1}{2}$ Fuſs hat; unten an diesem Raum befindet sich der Rost *e*, welcher



aus mehreren mit einander verbundenen Stäben von Guſseisen besteht und sich um eine Angel dreht. Auf der der Angel entgegengesetzten Seite ruht der Rost auf der Stange *p*; wenn diese weggezogen wird, so fällt der Rost herunter und hängt perpendiculär an der Angel. Unterhalb des Rostes geht ein Kanal *d* von derselben Dimension noch ein Paar Fuſs weiter fort und endigt sich im Keller. Gerade nach oben zu ist der Ofen mit einer Platte aus Eisenblech *h*, welche inwendig mit Charmotte (feuerfestem Thon) ausgefüttert ist, bedeckt; vermittelst einer Kette und einer Rolle *r* kann man sie leicht in die Höhe ziehen, wenn man Kohlen aufwerfen, oder das

Feuer anschüren will. In dieser Platte ist ein kleines Loch *n*, welches man mit einem Eisenblech bedeckt, und das dazu dient, von Zeit zu Zeit das Feuer zu beobachten. Aus dem Schmelzraum werden die heifsen Gasarten durch den Kanal *b*, welchen man den Fuchs nennt, in den Schornstein *c* geführt, dessen Durchmesser ebenfalls ein Quadrat ist. Die Verhältnisse derjenigen Zeichnung, welche den Durchschnitt des Ofens darstellt, sind genau nach einem Ofen genommen, in welchem bei der Darstellung des Kaliums aus einem Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, in den gewöhnlichen eisernen Flaschen, in 20 bis 30 Minuten das Kalium überdestillirt; bei dem Kalium werde ich auf diese Probe weitläufiger zurückkommen. Der Schornstein dieses Ofens hat eine Höhe von mehr als 50 Fufs. Den Fuchs *b* macht man gewöhnlich etwas grofs, damit man ihn nach Verschiedenheit des Brennmaterials und der Operationen, welche man vornimmt, wie es nothwendig wird, durch eingelegte Platten oder Steine willkührlich verengern kann. Den Schornstein kann man noch mit einem Schieber versehen, um damit gleichfalls den Zug zu reguliren. Will man den Ofen zum Schmelzen anwenden, so verschliefst man die Oeffnung *i* mit einem Stein, und legt auf den Rost gleichfalls einen Stein, worauf man den Tiegel stellt.

Muffelöfen.

692. Will man eine Substanz beim Zutritt der Luft erhitzen, so stellt man eine Muffel, ein Gefäfs aus feuerfestem Thon, welches die Form eines Backofens hat, auf die Stangen *o*, so dafs die Oeffnung der Muffel in *i* sich befindet. Die Substanzen, welche man beim Zutritt der Luft erhitzen will, setzt man in einem Schälchen in die Muffel; die atmosphärische Luft strömt durch *b* in die offene glühende Muffel hinein, und durch die Löcher *a*, deren drei an jeder Seite der Muffel befindlich sind, wieder heraus. Durch fortdauerndes Umrühren der Substanzen befördert man die Einwirkung der Luft.

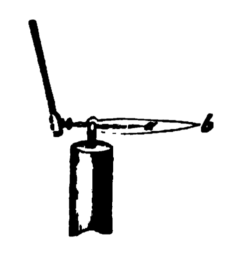


693. Will man den Ofen zu Destillationsversuchen anwenden, z. B. zur Darstellung von Kalium oder Zink, so legt man die Retorte oder Flasche auf die Stäbe *o* und verschliefst die Oeffnung *i* mit einem Steine, worin ein Loch für den Hals der Retorte befindlich ist. Bei diesen Versuchen ist es besonders gut, dafs der Aschenfall im Keller ist, weil dadurch die Hitze sich weniger in dem Raume, worin man arbeitet, verbreitet, und weder beschwerlich noch hinderlich wird. Sollte der Gang irgend einer Operation erfordern, dafs die Hitze schnell vermindert wird oder aufhört, so zieht man die Stange *p* heraus; der Rost fällt dann nieder, und die brennenden Kohlen fallen in den Keller hinunter, so dafs die Operation sogleich beendigt werden kann. Diese Einrichtung gewährt bei vielen Versuchen, besonders da dieser Ofen nur dazu bestimmt ist, mit gröfseren Mengen zu arbeiten, eine grofse Sicherheit.

Das Löthrohr und der Flammenofen.

694. Für viele Untersuchungen ist es sehr wichtig, schnell kleine Quantitäten bis zu einer hohen Temperatur erhitzen zu können; dazu bedient man sich des Löthrohrs, mit welchem man einen Strom Luft in eine Flamme hineinbläst. Man kann damit die verschiedenen Versuche leicht anstellen, welche zum Erkennen der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen dienen; die Temperatur, welche man dazu bedarf, kann man bis zur starken Weifsglühhitze steigern. Man untersucht auf diese Weise, ob die Substanzen flüchtig sind oder nicht, ob sie zersetzt werden oder nicht, welches die Produkte der Zersetzung sind, ob sie schmelzbar sind, und welche Erscheinungen sie zeigen, wenn sie mit andern Substanzen zusammen geschmolzen werden; man kann sie mit dem Löthrohre oxydiren und desoxydiren. Das Desoxydiren

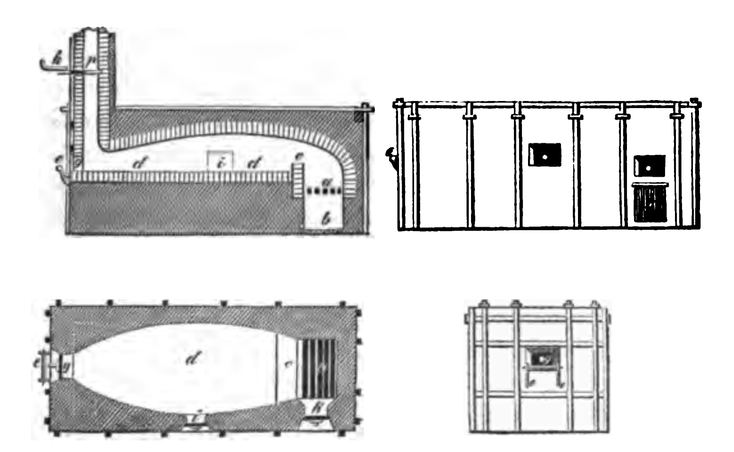
Das Löthrohr.



hängt von der Stelle ab, wo man sie in die Flamme hält. In der Löthrohrflamme findet nämlich ein doppeltes Verbrennen Statt, im Innern der Flamme durch die Luft, welche man in dieselbe bläst, und aufserhalb durch die äufsere atmosphärische Luft. Zwischen diesen beiden Stellen, wo die Verbrennung geschieht, befinden sich die brennbaren Gasarten, welche eine sehr hohe Temperatur haben. Hält man in diese, also zwischen *a* und *b*, ein Oxyd, z. B. Bleioxyd oder Kupferoxyd, hinein, so verbindet sich der Sauerstoff der Oxyde mit den brennbaren Substanzen, das Metall schmilzt und erscheint mit seinen bekannten Eigenschaften; werden die Substanzen aufserhalb *b* gehalten, so werden sie stark erhitzt, und verbinden sich, wenn sie oxydirt werden können, mit dem Sauerstoff der Luft, welcher mit ihnen in Berührung kommt.

Der Flammenofen

695. Was in der Löthrohrflamme im Kleinen geschieht, geschieht im Grofsen im Flammenofen. Je nachdem die Flamme des Brennmaterials, welche durch den Flammenofen streicht, noch brennbare Substanzen oder schon Ueberschufs an Sauerstoffgas enthält, wirkt sie desoxydirend oder oxydirend. Da man im Flammenofen grofse Massen behandeln kann, so ist er für viele chemische Operationen, welche im Grofsen angestellt werden, unentbehrlich. Auf den Rost *a* legt man durch die Oeffnung *k* das Brennmaterial, wozu durch die Oeffnung *b* die Luft hinzutreten kann. Die Gasarten, welche bei der Verbrennung fortgehen, können nur durch den Schornstein *p* entweichen; sie sind daher gezwungen, über den Heerd des Flammenofens *dd* zu streichen. Der Feuerraum ist durch eine Reihe Steine *c*, welche man die Brücke nennt, von dem Schmelzraume *dd* getrennt. Durch den Schieber *h* kann man den Schornstein mehr



oder weniger verschliefsen, und so den Zug reguliren. Auf den Heerd *dd* trägt man die Substanzen, welche man dem Feuer aussetzen will, durch die Oeffnung *i* ein. Bei *g* ist eine Oeffnung, durch die man eine Stange in den Ofen hineinschieben kann, welche vermittelst einer Rolle *e*, worauf die Stange ruht, sich leicht bewegen läfst, um die Masse im Ofen herumzurühren und nach beendigter Operation herauszuholen. Hat man die Masse eingetragen, so verschliefst man die Oeffnungen *ikg* dicht, und öffnet sie nur, wenn man neues Brennmaterial aufzuschütten oder herumzurühren hat; um dieses schnell vornehmen zu können, verschliefst man die Löcher mit Einsätzen von Eisenblech, welche inwendig mit Charmotte ausgefüttert sind, und woran aufserhalb, fast in der Mitte, ein hohler Kegel von Eisenblech angebracht ist, in den man eine Stange hineinstecken kann. Sind die Dimensionen des Ofens so, wie die der Zeichnung, so kann der Ofen zum Glühen von Gemengen, welche man auf einander wirken lassen will, z. B. zur Darstellung des kohlensauren Natrons (Soda), und vorzüglich zum Rösten von Erzen (wobei man die Verbindung des Schwefels und des Arseniks mit dem Sauerstoff der Luft bezweckt) angewandt werden. Will man mit einem

Flammenofen desoxydiren, so mufs man den Rost sehr vergröfsern, so dafs viel mehr Brennmaterial heraufgeht, und den Schmelzraum verkürzen. Man kann diese Verhältnisse so verändern, dafs selbst oben aus einem hohen Schornsteine noch eine stark rufsende Flamme herausschlägt, welche also noch viel brennbare Substanzen enthält. Bei wichtigen Schmelzprocessen werden hin und wieder die dazu nöthigen Flammenöfen, von denen jetzt nur die allgemeine Theorie erwähnt ist, angeführt werden.

Gebläseofen.

Der Gebläseofen.

696. Die höchste Temperatur erhält man in einem Ofen, wenn man von verschiedenen Punkten Luft in die Mitte desselben hineinbläst. Man erreicht dieses am besten, wenn man zwei Cylinder *ccc* und *ddd* von Eisenblech, wovon jeder unten mit einem Boden versehen ist, so in einander setzt, dafs der innere Cylinder unten eben



so weit als an den Seiten von dem äufseren absteht und beide luftdicht mit einander verbindet. Durch den inneren Cylinder, welcher mit feuerfestem Thone (Charmotte) *ggg* ausgefüttert werden mufs, so wie durch den



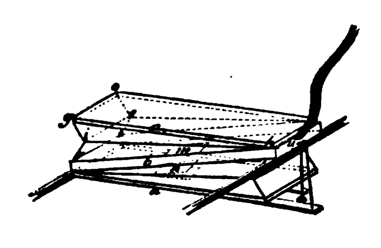
Thonbeschlag, gehen 8 Löcher *o*, welche in derselben Höhe vom Boden angebracht werden müssen. In der Mitte steht auf einem Stein ein gröfserer oder mehrere kleinere Tiegel, welche man erhitzen will. In das Rohr *a* wird ein Rohr gesteckt, welches mit einem Blasebalg in Verbindung steht. Die Luft, welche in den Raum *b* hineingeprefst und darin stark erwärmt wird, dringt durch die Löcher *o* in den Schmelzraum, und erzeugt darin eine solche Hitze, dafs man, wenn der Ofen nach diesem Maafsstabe 1 Fufs Rheinl. ausgeführt ist, in 20 Minuten ½ Pfund Feldspath in demselben zum vollständigen Flufs bringen kann. Eisen und andere schwer schmelzbare Substanzen schmilzt man darin mit Leichtigkeit. Es ist wichtig, dafs die Kohlen alle von einer bestimmten Gröfse, z. B. von der eines Cubik-Zolls, sind. Man erreicht dies leicht, wenn man sie ungefähr bis zur bestimmten Gröfse zerschlägt, und dann durch zwei Siebe siebt; das erste, welches Löcher von einem Quadrat-Zoll hat, läfst die zu grofsen Stücke zurück; das zweite, welches kleinere Löcher hat, läfst nur die zu kleinen Koh-

len durch und die brauchbaren bleiben zurück. Will man Coaks statt der Holzkohlen anwenden, so muſs man nur solche nehmen, die wenig Asche geben. Als Tiegel wendet man gewöhnlich hessische an; bei Versuchen aber, die eine sehr hohe Temperatur erfordern, werden diese weich und fangen an zu schmelzen. Eben so widerstehen auch Graphittiegel, oder Tiegel von anderen schwer schmelzbaren Massen, der stärksten Hitze dieses Ofens nicht, so daſs man darin eine höhere Temperatur erhält, als die aus den bis jetzt bekannten Thonsorten verfertigten Schmelztiegel ertragen.

Das Gebläse.

Das Gebläse.

697. Einen viel stärkern Luftstrom und folglich eine raschere Verbrennung und höhere Temperatur als durch den Luftzug kann man durch Gebläse erhalten, so daſs man nur durch diese viele Versuche im Kleinen anstellen und die Darstellung des Eisens aus den Erzen im Groſsen bewirken kann. In vielen Fällen erhält man dadurch die nöthige Hitze schneller und kann sie beliebig rasch verstärken wie beim Schmiedefeuer. Die Blasebälge, welche man im gewöhnlichen Leben, in den Schmieden z. B. anwendet, sind nur unbedeutend von denen, deren man sich in den chemischen Laboratorien bedient, verschieden; diese sind nur sorgfältiger und aus besseren Materialien verfertigt. Sie bestehen aus drei Holzplatten von gleicher Gröſse, von welcher zugleich die des Blasebalgs abhängt. Der Blasebalg, welcher zur Glasbläserlampe angewandt wird, hat eine Länge von 2 Fuſs, und eine Breite von 1 Fuſs; zu einem starken Schmelzfeuer muſs er aber eine Länge von 5 bis 6 Fuſs und eine Breite von 2½ Fuſs haben. Die oberste Platte *c* ist mit der mittleren *b*, und diese mit der unteren *a* durch sechs dünne Bretter verbunden, und zwar so, daſs da, wo diese einander und die Platten berühren, sehr feines Leder darüber geleimt ist. Vier von diesen Brettern sind



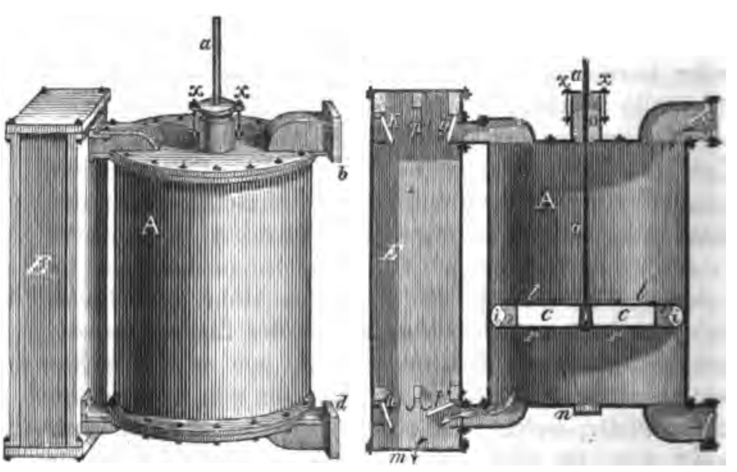


ganz gleich und bilden Dreiecke *hig*; zwei andere sind einander gleichfalls gleich und bilden Vierecke *giso*. Die Ecke bei *i*, sowohl bei den Dreiecken als den Vierecken, ist so stumpf, dafs die dreieckigen und viereckigen Bretter zugleich an die Platten angelegt werden können, ohne dafs sie sich berühren. Die mittlere Platte *b* und die untere *a* haben Klappen, *n* und *m*, welche sich sehr leicht öffnen, und, damit sie gut schliefsen, unten mit Tuch belegt sind. Die mittlere Platte ist rund herum mit einem Rahmen eingefafst und an beiden Enden an zwei Querstangen befestigt, welche, je nachdem man den Blasebalg anwenden will, unten an einen Tisch, oder bei gröfseren Blasebälgen an ein besonderes Gestelle festgemacht werden. Die obere Platte beschwert man mit Gewichten, je nachdem man einen starken Wind geben will. An der untern Platte ist unten ein Gewicht, welches die selbe herunterzieht. Durch einen Strick, welcher über die Rolle *u* geht, kann man die Platte in die Höhe ziehen, indem man bei kleinen Bälgen den Strick mit einem Tritt in Verbindung bringt, bei gröfseren ihn mit einer Handhabe oder einem Steigbügel versieht, um mit der Hand oder dem ganzen Gewicht des Körpers, indem man in den Steigbügel hineintritt, die Platte in die Höhe zu ziehen. Zieht man die Platte *a* in die Höhe, so befindet sich die Luft zwischen dieser und der Platte *b* in zusammengedrücktem Zustande, die Klappe *m* wird gehoben, und die Luft strömt zwischen die mittlere und die obere Platte, welche dadurch in die Höhe gehoben wird. Läfst man die untere Platte wieder heruntersinken, so

schliefst sich sogleich die Klappe *m* durch ihre Schwere, und die Klappe *n* wird geöffnet; die atmosphärische Luft strömt dann zwischen die untere und mittlere Platte hinein. Hebt man die Platte wieder in die Höhe, so prefst man neue Quantitäten Luft zwischen die oberen beiden Platten. In dem Rahmen der mittleren Platte befindet sich ein Loch *u*, in welches ein Schlauch oder ein Rohr, wozu man gewöhnlich ein kupfernes nimmt, hineingesteckt wird. Durch dieses Loch, welches man auch, wenn es für den Gebrauch bequemer ist, am entgegengesetzten Ende zwischen *rt* anbringen kann, strömt in das Rohr die Luft hinein, welche man durch Verlängerung des Rohres hinleiten kann, wohin man will; wobei man sich aber zu hüten hat, dafs man das Rohr nicht in einen rechten Winkel biegt, damit der Wind sich nicht stöfst. Durch eine zu lange Leitung verliert der Wind immer etwas an Stärke.

Das Cylindergebläse.

698. Das Bedürfnifs, beim Hohofen einen gleichmäfsigen und starken Windstrom anzuwenden, hat insbesondere zur Vervollkommnung der starken Gebläse im Allgemeinen geführt, so dafs jetzt die Cylindergebläse, welche sich als die vorzüglichsten erwiesen haben, auch



bei

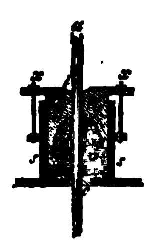
bei anderen Processen die älteren Gebläse verdrängen, deren Einrichtung sich mehr oder weniger der der gewöhnlichen Blasebälge nähert, und die ich als zu untergeordnet hier übergehe. Das Cylindergebläse besteht aus einem gegossenen eisernen hohlen Cylinder *A* mit überstehendem Rande, auf welchen der obere und untere Deckel aufgeschroben wird. Die Deckel haben rechts die Klappen *b d* für die einströmende, und links die Klappen *g f* für die ausströmende Luft; mit mehreren Schrauben *i* ist nämlich der hölzerne Rahmen *u* an die für diesen Zweck bestimmten Theile des Cylinders befestigt. Die Fläche dieses Rahmens, auf welche das Ventil durch seine Schwere, oder durch eine drückende Feder auffällt, ist mit Filz überzogen. Die Klappen bestehen aus zwei über einander geleimten Holzplatten *ce*, auf welche oberhalb eine lederne Platte *a* aufgeleimt und aufgenagelt, und unterhalb eine Platte von Filz aufgeleimt ist. Filz- und Lederplatten stofsen zusammen, wo das Holz aufhört, und werden dort durch die Schrauben *i* befestigt, damit das Oeffnen und Schliefsen der Klappen leicht von Statten geht. Der obere Deckel hat in der Mitte eine runde Oeffnung für die Kolbenstange *a*, welche oben mit einem Cylinder *ss* umgeben ist; unten in diesen Cylinder ist ein messingener Ring *c* eingelegt, über den man Flechten *oo* aus Hanf legt, welche durch einen anderen messingenen Ring *r r*, vermittelst der Schrauben *x x*, zusammengeprefst werden. In die Fuge *i* zwischen der Stange und dem Ring *r* wird Oel eingegossen, damit die Stange *a* sich luftdicht und mit der geringsten Friction auf- und niederbewegt. Sie ist unten vermittelst eines Splints in den hohlen abgestumpften Kegel, der sich unten an der Kolbenplatte *r r* befindet, befestigt; an diese Platte ist nahe am Rande ein aufrechtstehender Ring angegossen, auf welchem nun die obere Platte *ll* liegt. Der Zwischen-

Construction desselben.

Die Ventile.



Die Stopfbüchse.



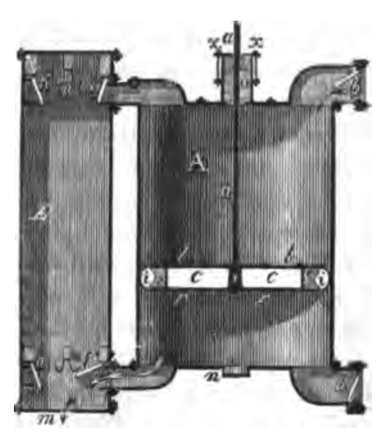
raum zwischen beiden Platten ist mit Holz *cc* ausgefüllt, wodurch ein schädlicher Raum, worin nämlich Luft zurückbleiben kann, vermieden wird. Rund um den auf-

Die Liederung.

rechtstehenden Ring liegen zwei Holzringe *e* und ein eiserner Ring *t*. Zwischen den Holzringen und den eisernen Platten liegen zwei runde lederne Scheiben *v*, welche durch eine grofse Anzahl kleiner Bolzen *n* damit verbunden sind, die durch den eisernen Ring, das Leder, das Holz und die Platte gehen, und durch Schrauben angezogen werden können. In der Mitte liegen die Ränder der Lederscheiben an einander, und der Zwischenraum zwischen dem Leder und den Holzringen wird mit Wolle *i* dicht ausgefüllt, so dafs der umgeschlagene Theil der Lederscheiben dicht an die Wände des Cylinders angeprefst wird. Das Leder mufs stark sein, und der Cylinder durch Graphit inwendig schlüpfrig gemacht werden, damit keine zu starke Friction Statt findet, und das Leder sich nicht zu bald abnutzt.

Wie die Wirkung erfolgt.

699. Wird nun die Kolbenstange *a* gehoben, so öffnet sich das Ventil *d*, und atmosphärische Luft tritt unterhalb des Kolbens. Die Luft oberhalb des Kolbens, welche zusammengedrückt wird, verschliefst die Klappe *b*, öffnet die Klappe *g*, und strömt in den aus eisernen Platten zusammengeschrobenen Behälter *E* hinein; geht der Kolben wieder herunter, so verschliefst sich das Ventil *g*, das Ventil *b* öffnet sich, die äufsere Luft



strömt oberhalb des Kolbens ein, und die Luft unterhalb entweicht in den Kasten, indem sich die Platte *f*

öffnet und die Platte *d* verschliefst. Damit die Platten *g* und *f* nicht zu weit aufschlagen, so schlagen sie gegen Federn *p* an. Häufig pflegt man mit dem Kasten noch ein zweites Gebläse zu verbinden, dessen ausströmende Klappen alsdann *k* und *h* sind.

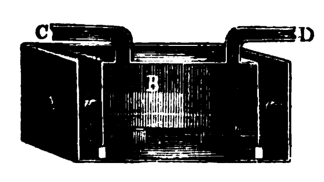
Der Wind aus dem Gebläse ist ungleichmäfsig,

700. Da beim Anfang des Herunter- und Heraufsteigens des Kolbens die Geschwindigkeit am geringsten ist, und, so wie der Kolben der Mitte sich nähert, zunimmt, so strömt der Wind aus der Oeffnung *m* nicht gleichmäfsig heraus. Für die meisten Schmelzprocesse ist ein gleichmäfsiger Strom durchaus erforderlich; man kann dieses bis zu einem gewissen Grade erreichen, wenn man in einen gemeinschaftlichen Kasten die Luft von drei Gebläsen strömen läfst. Diese Einrichtung wird oft angewandt, wenn man sich der Wasserkraft bedient, welche eine Welle mit drei Krummzapfen in Bewegung setzt, vermittelst welcher die Kolben auf und nieder bewegt werden.

wird daher regulirt durch Anwendung von drei Cylindern,

durch den Wasserregulator,

Um einen gleichförmigen Windstrom zu erhalten, bedient man sich am zweckmäfsigsten eines grofsen Luftbehälters *B*, welcher auf einigen Untersätzen ruht und mit Wasser abgesperrt wird; er besteht gewöhnlich aus luftdicht zusammengeschrobenen eisernen Platten, und steht in einem etwas gröfseren, wasserdicht ausgemauerten Raum *A*.



Die Luft strömt aus dem Gebläsekasten durch das Rohr *D* ein, drückt das Wasser *rr* inwendig herunter, und strömt durch die Oeffnung *C* wiederum aus, welches um so gleichmäfsiger geschieht, je gröfser der Inhalt des Luftbehälters *B* zum Inhalt des Gebläsecylinders ist. Statt dieses Regulators wendet man einen aus Eisenblech luftdicht zusammengenieteten Ballon oder weiten Cylinder an, an dessen einer Seite man die Luft eintreten, und an der anderen wieder austreten läfst; um einen hinreichend gleichmäfsigen Strom zu erhalten, ist es nothwen-

durch den trocknen Regulator.

dig, dafs sein Inhalt 40 bis 50 Mal gröfser als der des Gebläsecylinders sei.

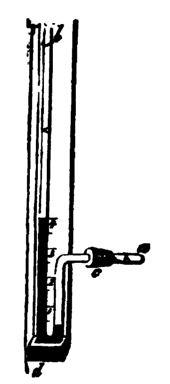
Aus dem Rohr *D* geht die Luft nun in die Windleitungen, welche mit Hähnen, Ventilen oder anderen Vorrichtungen versehen sind, um die Quantitat der Luft, welche ausströmen soll, zu reguliren.

Bestimmung der Wirkung des Gebläses aus dem Inhalt des Cylinders.

701. Die Luftmenge, welche ein Gebläse giebt, bestimmt man gewöhnlich, indem man den Inhalt des Cylinders ermittelt, und davon den Raum abzieht, welchen der Kolben und die Luft einnehmen, die bei Auf- und Niedergang des Kolbens oberhalb und unterhalb desselben und in den Hälsen der Ventile zurückbleibt, welche also in dem schädlichen Raum enthalten ist; da diese aber im verdichteten Zustande ist, so mufs man diesen gleichfalls in Rechnung bringen. Aus der Anzahl der Auf- und Niedergänge (Doppelhübe) des Kolbens in einer Minute bestimmt man die Luftmenge in Cubikfufsen, und daraus das Gewicht derselben, da 1 Cubikfufs bei 0° und 760^{mm} Barometerstand $2\frac{3}{4}$ Loth wiegt (oder genau 2,7467 Loth = 0,0858 Pfund), worin 0,6345 Loth (= 0,01983 Pfund Sauerstoff enthalten sind. Da aber nie das Gebläse vollkommen dicht ist, insbesondere die Liederung stets Luft durchläfst, auch die Einströmungsklappen sich früher schliefsen, ehe die Luft im Cylinder die Dichtigkeit der äufsern Luft erlangt hat, so giebt diese Berechnung nur ein annäherndes Resultat; die durch Rechnung gefundene Menge ist stets zu grofs. Aus dieser Rechnung ersieht man zugleich, wie wichtig es ist, den schädlichen Raum so viel als möglich zu vermindern.

aus dem Druck der Luft vor der Ausströmung.

702. Eine andere Berechnung, welche für die Theorie der Windleitung und der Gebläse von Wichtigkeit ist, beruht auf dem Verhältnifs zwischen der Geschwindigkeit, womit die Luft ausströmt, und dem Druck, unter welchem sie sich befindet.



703. Um den Druck, welcher in den verschiedenen Theilen des Gebläseapparats Statt findet, zu bestimmen, bedient man sich am zweckmäfsigsten eines gebogenen Glasrohres, welches auf einer messingenen Platte befestigt und worauf unten eine Theilung angebracht ist. An dem Ende *a* ist es verschlossen, aber zur Seite mit einer Oeffnung versehen; am anderen Ende *b* ist es mit einem Kork verschlossen, indem zur Seite gleichfalls eine Oeffnung angebracht ist. Die kleinen Oeffnungen gestatten einen freien Luftzutrit und verhindern bei einiger Vorsicht das Ausfliefsen des Quecksilbers, so dafs man dieses Instrument auf Reisen bequem anwenden kann. Das Rohr wird bis zu einem bestimmten Punkt mit Quecksilber gefüllt, und an verschiedenen Theilen des Gebläseapparats können Oeffnungen von der Gröfse des Korks *c*, welche man mit einem Stöpsel dicht verschliefst, eingebohrt werden. Bei einer Untersuchung nimmt man diesen weg, steckt den Kork *c* ein, und stellt, indem man sich nach dem Loth *d* richtet, das Glasrohr perpendiculär. Durch den Druck der Luft wird das Quecksilber in dem einen Rohre herunter und in dem andern hinauf gedrückt, und der Unterschied in der Höhe der beiden Quecksilbersäulen giebt demnach den Druck im Gebläseapparat an.

Windmesser

lassen sich leicht verschliefsen.

704. Die Geschwindigkeit, womit die Luft in den luftleeren Raum ausströmt, ist, wie in der Physik gezeigt wird, gleich der, welche ein Körper erlangt, wenn er einen Weg durchfallen hat, der gleich der Länge einer Luftsäule von gleichmäfsiger Dichtigkeit ist, welche den Druck, worunter die ausströmende Luft sich befindet, bewirkt. Ist die Luft unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll ($2\frac{1}{3}$ Fufs), so beträgt die Höhe dieser Luftsäule bei $0°$, da das Quecksilber bei dieser Temperatur 10461 mal schwerer als Luft ist, $2\frac{1}{3} \cdot 10461 = 24409$ Fufs. Die Geschwindigkeit wird also $7,906 \sqrt{24409} = 1260$ Fufs betragen (s.

Geschwindigkeit der ausströmenden Luft.

I. p. 530). Da in demselben Verhältnifs, wie der Druck steigt, das Gewicht der zusammengeprefsten Luft sich vermehrt, so ist, welches der Druck sei, die Geschwindigkeit, womit die Luft in den luftleeren Raum strömt, stets dieselbe, die Quantität aber verhält sich wie der Druck. Bei verschiedener Temperatur nimmt aber das Gewicht der Luft ab oder zu nach der Ausdehnung, so dafs diese in Rechnung gebracht werden mufs, also bei einer Temperatur von $+t^0$ ist die Geschwindigkeit $7{,}906 \sqrt{24409(1+0{,}003665 . t)}$. Findet das Ausströmen einer dichteren Luft in eine weniger dichte Statt, so ist die Geschwindigkeit der ausströmenden dichteren gleich der eines Körpers, welcher einen Weg durchfallen hat, der gleich der Luftsäule ist, um welche die dichtere Luft mehr zusammengedrückt ist, da so viel von der Wirkung der dichteren aufgehoben wird als der Druck der weniger dichten beträgt. Findet man, dafs der Druck der dichteren 32 Zoll, der der weniger dichten, z. B. der atmosphärischen, 28 Zoll beträgt, so beträgt die Luftsäule, wodurch die dichtere Luft mehr zusammengedrückt ist, $\frac{4}{32}$ oder $\frac{1}{8}$ der Länge der Drucksäule, folglich beträgt die Ausströmungsgeschwindigkeit $7{,}906 \sqrt{24409 . \frac{1}{8}} = 1235 \sqrt{\frac{1}{8}}$. Es sei P der Druck der Luft, P' der Druck der ausströmenden Luft, so ist, wenn man die Temperatur noch in Rechnung bringt, die Formel für die Ausströmungsgeschwindigkeit $1235 \sqrt{(1+0{,}003665 . t)\frac{P'-P}{P'}}$ Fufs in der Secunde. Im Gebläse wird P' durch den Windmesser gefunden. Bei 20^0 und 28 Zoll Barometerhöhe, und bei 4 Zoll Höhe der Windmessersäule, würde die Geschwindigkeit $1235 \sqrt{(1+0{,}003665 . 20) \cdot \frac{32-28}{32}} =$ 452,1 Fufs betragen. Bestimmt man die Gröfse der Ausströmungsöffnung, so kann man auch die Quantität der Luft dem Maafse, und daraus dem Gewichte nach bestimmen; ist sie z. B. 3 Quadratzoll, so beträgt die ausströmende Luft 452,1 . 12 . 3 Cubikzoll oder 9,4 Cubikfufs.

Da diese von der Dichtigkeit und der Temperatur wie im Gebläse ist, so müssen beide bei der Bestimmung der Gewichtsmenge in Rechnung gebracht werden. Bei den andern Gasarten oder Dämpfen verhält sich die drückende Luftsäule derselben umgekehrt wie die specifischen Gewichte; die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist also $1235\sqrt{\frac{1}{0,0691}\cdot\frac{p'-p}{p'}}$ Fufs, also für das angeführte Beispiel $1260\sqrt{14\frac{2}{5}\cdot\frac{1}{8}}$. Bei einem Druck im Wasserkessel von 56 Zoll, wozu eine Temperatur des Dampfes von 121°,4 nöthig ist und bei 28 Zoll Barometerstand beträgt die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserdampfs $1235\sqrt{(1+0,003665\,.\,121,4)\cdot\frac{1}{0,622}\cdot\frac{56-28}{56}}$.

Directe Bestimmungen geben stets weniger Luft als die Rechnung, welches hauptsächlich von der Form der Oeffnung und der Gröfse des Drucks abhängig ist. Oeffnungen in dünnen Platten vermindern die Geschwindigkeit am meisten, cylindrische Ansätze weniger, und am wenigsten konische, sehr schwach sich zuspitzende Ansätze. Bei $2\frac{5}{8}$ Zoll Druck im Gebläseapparat strömen bei Platten 0,510, bei cylindrischen Ansätzen 0,682, bei konischen 0,794; bei dem doppelten Druck, also bei $5\frac{1}{4}$ Zoll, bei Platten nur 0,505, bei cylindrischen Ansätzen 0,637, und bei konischen 0,742 Theile von der Quantität, welche die Rechnung ergiebt, aus. Der Feuchtigkeitszustand der Luft ist für die Geschwindigkeit der Ausströmung von so geringem Einflufs, dafs man ihn vernachlässigen kann.

Die chemische Verwandtschaftskraft.

Aus den Erscheinungen, welche die chemische Verwandtschaftskraft hervorbringt, schliefsen wir auf die Natur dieser Kraft. Die Erscheinungen zerfallen in zwei Klassen; in die erste gehören diejenigen, welche Statt finden, indem die Verbindung geschieht, in die zweite diejenigen, welche durch die Eigenschaften der gebildeten Verbindung hervorgebracht werden.

Unter welchen Bedingungen eine chemische Verbindung sich bilden kann: bei unmittelbarer Berührung;

705. Die chemische Verwandtschaftskraft wird nur thätig, wenn die Substanzen, welche man verbinden will, mit einander in unmittelbare Berührung gebracht werden; es müssen entweder die Substanz selbst oder die gebildete Verbindung flüssig oder gasförmig sein, damit durch diese nie die unmittelbare Berührung gehindert wird; oder man mufs letztere durch Reiben bewirken. So erhält man z. B. das feste Schwefelquecksilber durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel.

bei derselben und grofser Verwandtschaft findet

die Verbindung bei einigen Körpern dennoch nicht Statt.

Bei vielen Substanzen, deren Verwandtschaft zu einander bei einigen sehr grofs ist, findet selbst bei der innigsten Berührung die Verbindung nicht Statt. Setzt man Sauerstoff und Wasserstoff zu einander in dem Verhältnifs, in welchem sie sich zu Wasser verbinden, so mengen sie sich, wie alle Gasarten, nach kurzer Zeit so innig, dafs die einzelnen Atome von Wasserstoff und Sauerstoff neben einander liegen. Diese haben, wie es bei gasförmigen Körpern der Fall ist, den höchsten Grad der Beweglichkeit, werden also nicht durch Cohäsionskraft verhindert, sich zu vereinigen und die Verwandtschaft des Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasser ist dem Druck von vielen 1000 Atmosphären gleich zu setzen. Wie lange man dieses Gemenge stehen lassen mag, man

bemerkt keine Verbindung beider Substanzen, auch wenn eine Säure oder Basis, die grofse Verwandtschaft zum Wasser hat, z.B. Schwefelsäure, Kali oder Kalkerde in das Gemenge gebracht wird, die durch ihre prädisponirende Verwandtschaft wirken könnten. Selbst durch den Druck von mehr als 50 Atmosphären, wenn man ihn nur allmählig steigerte, hat man die Verbindung nicht hervorbringen können. Es ist also in diesem Fall eine Ursache vorhanden, welche bewirkt, dafs die chemische Verwandtschaftskraft zwischen Sauerstoff und Wasserstoff nicht wirksam werden könne. Bringt man Platin mit rein metallischer Oberfläche hinein, so findet an der letztern die Verbindung sogleich Statt. Die Oberfläche wirkt also so auf die Atome der Gase ein, dafs die hindernde Ursache aufgehoben wird. Ein Gemenge von Alkohol und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft verhält sich auf dieselbe Weise wie das Wasserstoff- und Sauerstoffgemenge. Platinschwarz bewirkt in diesem die Verbindung zu Essigsäure. Schweflichte Säure und Sauerstoffgas, mit einander gemengt, verbinden sich nicht, aber vermittelst porösen Platins oder Wassers oder einer Basis bewirkt man die Verbindung. Auch in der salpetrichten Säure ist das eine Atom Sauerstoff in einem solchen Zustand, dafs es sich mit der schweflichten Säure sogleich verbinden kann. Löst man Benzoësäure in Alkohol auf und kocht selbst diese Lösung, so findet keine Einwirkung Statt, obgleich die Atome der Benzoësäure und des Alkohols in unmittelbarer Berührung sind; setzt man dagegen zu der Auflösung Salzsäure hinzu, so bildet sich Benzoëäther, ohne dafs die Salzsäure dabei eine Veränderung erleidet.

Die hindernde Ursache wird durch gewisse (Contact-) Substanzen, mit denen jene in unmittelbare Berührung kommen, weggeräumt.

706. Es folgt aus diesen und ähnlichen Thatsachen, dafs die Ursache, weſswegen chemische Verbindungen von Substanzen, die grofse Verwandtschaft zu einander haben und in unmittelbarer Berührung mit einander sind, nicht Statt findet, durch eine andere Substanz, mit der sie zugleich in unmittelbare Berührung kommen, weggeräumt wird. Dafs eine Anziehung zwischen al-

len Substanzen Statt finde, kann man durch vielfache Versuche zeigen; zwischen luftförmigen und festen am besten durch das Verhalten der Holzkohle gegen die verschiedenen Gasarten. Da 1 M. Buxbaumkohle 35 M. Kohlensäuregas absorbirt und der Raum, in welchen sie eindringen kann, $\frac{5}{8}$ von dem der porösen Kohle beträgt, also 56mal kleiner ist als der, welchen die gasförmige Kohlensäure einnimmt, so ist bei 12°, wobei die Kohlensäure durch einen Druck von 36,7 Atmosphären flüssig wird, mehr als $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure an den Wänden der Zellen im tropfbar flüssigen Zustande. Diese Thatsache zeigt sowohl die Gröfse der Anziehung als auch dafs luftförmige Körper an der Oberfläche von festen oder flüssigen sich in einem ganz andern Zustande befinden, als wenn sie frei sind. Auch die Anziehung von festen Körpern zu festen oder flüssigen, die in Auflösung sich befinden, kann man durch das Verhalten der Kohle zu gefärbten und riechenden Auflösungen, z. B. an der Lösung des Fuselöls in Alkohol leicht nachweisen. Da die Verbindungen nur durch unmittelbare Berührung (Contact) der wirkenden Substanzen, z. B. des Platins, erfolgen, so nennt man sie **Contactsubstanzen** und diese Art von Verbindungen Verbindungen durch Contact. Das Platin ist für die Theorie dieser Erscheinung bei weitem am wichtigsten gewesen, und zwar ist die Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs vermittelst desselben die auffallendste Erscheinung. Dafs nur, wenn eine unmittelbare Berührung Statt findet, die Verbindung eintritt, sieht man daraus, dafs bei dem unmerklichsten Ueberzug ein Platinblättchen diese Eigenschaft nicht mehr besitzt, z. B. wenn es durch Angreifen mit der Hand einen Fettüberzug erhält, und hieraus folgt auch, dafs die Verbindung, wenn die Temperatur nicht so hoch steigt, dafs das Gemenge sich dadurch verbinden kann, so vor sich geht, dafs nur die Theile von Wasserstoff und Sauerstoff, welche am Platin liegen, sich verbinden, dafs, wenn die Verbindung Statt gefunden hat,

Contactsubstanzen wirken zum Theil durch ihre anziehende Oberfläche und zugleich durch eine besondere noch nicht erforschte Eigenschaft.

Verbindungen, bewirkt durch

Platin als Contactsubstanz.

in ihre Stelle andere Theile treten, und in deren, wenn sie Wasser gebildet haben, wiederum andere, so dafs alle Theile, welche sich verbunden haben, in unmittelbarer Berührung mit dem Platin gewesen sind. Je gröfser die Oberfläche des Platins ist, um so viel mehr Theile kommen auf einmal mit dem Platin in Berührung, und um so rascher geht die Verbindung vor sich; je poröser demnach das Platin ist, um so wirksamer ist es. Andere Substanzen, welche, was das specifische Gewicht anbetrifft, dem Platin nahe stehen, z. B. Gold, zeigen diese Erscheinung nicht so wie das Platin; ja Substanzen, welche man noch poröser, also mit einer gröfseren Oberfläche, darstellen kann, wie das Platin, z. B. Kalkerde, Magnesia, und die aufserdem noch eine Verwandtschaft zu dem sich bildenden Wasser haben, besitzen diese Eigenschaften durchaus nicht. Es folgt daraus, dafs das Platin auf eine eigenthümliche Weise in einem Grade verhältnifsmäfsig zu ähnlichen Körpern einwirke, dafs wir diese Einwirkungen nicht von den bekannten Eigenschaften desselben, so wie der übrigen ähnlich wirkenden Substanzen ableiten können. In der Essigsäure, welche auf diese Weise gebildet und in den meisten Verbindungen, welche im thierischen und vegetabilischen Organismus gebildet werden, sind die Elemente durch eine innige Verwandtschaft mit einander verbunden; der Sauerstoff ist darin in der Regel inniger gebunden als im Wasser; denn Metalle, wie Zink, zersetzen Wasser, aber nicht Essigsäure und diese Substanzen. Verbindungen, welche so innig sind, entwickeln bei ihrer Bildung eine hohe Temperatur, denn je inniger die Verbindung, um so höher ist die Temperatur, welche bei ihrer Bildung entsteht, und doch werden diese Verbindungen bei einer wenig erhöhten Temperatur zerlegt, einige schon wenige Grade über dem Kochpunkte des Wassers. Entstehen aber solche Verbindungen durch eine Contactsubstanz, so bilden sie sich mitten in einer Flüssigkeit und in Berührung mit Körpern, wodurch die Wärme, welche frei wird, sogleich

Innige Verbindungen durch Contactsubstanzen

können bei niedriger Temperatur sich bilden.

abgeleitet werden kann *) und es erklärt uns dieses, wie die Contactsubstanz die Bildung inniger Verbindungen, welche wir in Pflanzen und Thieren veranlassen, bewirkt.

Wie Wärme und

707. Die Wärme bewirkt in manchen Fällen dasselbe wie die Contactsubstanz, z. B. die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs, ohne dafs man berechtigt ist, auf eine Vermehrung der chemischen Verwandtschaft zwischen den sich verbindenden Substanzen zu schliefsen. Ueberhaupt ist die Temperatur, welche die Körper bedürfen, um sich mit einander zu verbinden, nicht von ihrer Verwandtschaftskraft abhängig; Stickstoffoxyd z. B., obgleich es nur sehr schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, verbindet sich damit, während schweflichte Säure oder Wasserstoffgas bei der gewöhnlichen Temperatur keine Verbindung mit ihm eingeht.

Contactsubstanzen wirken, ist unbekannt.

Zwischen der Wirkung, welche die Wärme ausübt, und der von Contactsubstanzen, findet also offenbar ein Zusammenhang Statt; worin aber diese Wirkung besteht, läfst sich noch nicht angeben, wir können uns im Allgemeinen nur so ausdrücken: dafs eine uns unbekannte Ursache, welche verhindert, dafs Substanzen sich verbinden, die eine chemische Verwandtschaft zu einander haben, sowohl durch erhöhte Temperatur, als durch eine Contactsubstanz aufgehoben werde.

Maafs der chemischen Verwandtschaftskraft.

708. Die Gröfse einer Kraft bestimmt man, indem man ermittelt, wie viel von einer andern Kraft nöthig ist, sie aufzuheben. So ist die Kraft, womit Wasser bei 100° luftförmigen Zustand annimmt, gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 28 Zoll oder von $14\frac{1}{4}$ Pfund auf

*) So kann z. B. die höchste Schwefelungsstufe des Zinns, das Musivgold, nur gebildet werden, wenn man Schwefel und Zinn mit einem andern Körper, Salmiak nämlich, versetzt, welcher einen Theil der Wärme, die sich bei der Verbindung des Zinns mit dem Schwefel bildet, wegnimmt, da sonst durch die Verbindung des Schwefels und Zinns so viel Wärme gebildet wird, dafs eine Temperatur dadurch entsteht, bei welcher das Musivgold zerlegt wird, und man nur die niedrigere Schwefelungsstufe erhält.

den Quadratzoll. Bei der chemischen Verwandtschaftskraft ist es bisher noch nicht gelungen, ausgenommen für wenige Fälle, solche Bestimmungen zu machen; eben so wenig ist man im Stande zu ermitteln, um wie viel die chemische Verwandtschaftskraft der einen Substanz gröfser ist als die einer andern zu einer dritten. Zink hat gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff als Kupfer, wir können aber nicht angeben, um wie viel sie gröfser ist. Doch besitzen wir verschiedene Mittel, chemische Verwandtschaftskraft aufzuheben und es soll hier wenigstens angedeutet werden, wie es wohl möglich ist, genauere Zahlenwerthe zu ermitteln.

Chemische Verbindungen getrennt durch das Lösungsvermögen,

709. Flüssigkeiten bringen durch ihre Auflösungskraft chemische Zerlegungen hervor. Löst man das saure schwefelsaure Kali, welches zwischen dem neutralen und doppelt schwefelsauren Kali steht, in so viel warmem Wasser auf, dafs die Auflösung nicht ganz concentrirt ist, so krystallisirt aus der Auflösung neutrales schwefelsaures Kali heraus, und doppelt schwefelsaures Kali bleibt aufgelöst zurück. Die Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium wird durch eine geringe Menge Wasser in jodsaures Natron und in Jodnatrium zerlegt, weil die letztere Verbindung viel löslicher in Wasser als die erste ist; Alkohol, worin das jodsaure Natron unlöslich ist, bewirkt diese Zerlegung noch leichter. Saures schwefelsaures Kali mit Alkohol behandelt, giebt neutrales schwefelsaures Kali, indem die Schwefelsäure sich in Alkohol, worin dieses Salz unlöslich ist, auflöst.

durch Krystallisationskraft,

710. Auch beim Festwerden einer flüssigen chemischen Verbindung kann eine chemische Zerlegung Statt finden; die Anziehung der einzelnen Theile (Cohäsionskraft) des einen Bestandtheils gegen einander kann dabei so vermehrt werden, dafs sie die schwache chemische Verwandtschaftskraft desselben zu dem anderen Bestandtheil überwindet. Dieser seltene Fall scheint bei der Bildung des grauen Roheisens vorzukommen; es soll daher

bei dieser Substanz diese Erscheinung weitläufiger angeführt werden.

durch Verdunstungskraft.

711. Im Allgemeinen sind die Fälle, in denen durch das Auflösungsvermögen oder die Cohäsionskraft chemische Verwandtschaften aufgehoben werden, sehr selten; häufiger wird eine chemische Zersetzung durch die Kraft hervorgebracht, mit welcher ein Bestandtheil der Verbindung Gasform annimmt. Schwefelsaures Natron krystallisirt bei der gewöhnlichen Temperatur mit 56 p. C. Wasser, womit es chemisch verbunden ist; der trocknen Luft ausgesetzt, wird es bald weifs und zerfällt zuletzt zu einem Pulver, indem es Wasser verliert. Die Kraft also, womit das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ist hinreichend, diese chemische Verwandtschaft aufzuheben; eine Erscheinung, welche sich bei allen fatescirenden Salzen wiederholt. Steigt diese Verdunstungskraft, so können natürlich dadurch auch stärkere Verwandtschaften, als die des Krystallisationswassers zu einem Salze, aufgehoben werden. Kohlensaure Kalkerde, in einem offenen Gefäfs erhitzt, zersetzt sich und ihre Kohlensäure entweicht; in einem verschlossenen Gefäfs aber kann sie erhitzt werden, bis sie schmilzt. Die Kraft folglich, womit die Kohlensäure Gasform annimmt, ist die Ursache der Zersetzung. Je gröfser die Kraft ist, womit ein Körper Gasform annimmt, um so stärker mufs auch die chemische Verwandtschaftskraft desselben sein, welche jene Kraft aufzuheben vermag. Die Kohlensäure bedarf, um bei der gewöhnlichen Temperatur tropfbar-flüssig zu bleiben, einen Druck von mehr als 40 Atmosphären; das Wasser dagegen nur einen Druck von $\frac{1}{60}$ Atmosphäre. Folglich ist die Kraft, womit die Kohlensäure aus ihren Verbindungen sich auszuscheiden strebt, um Gasform anzunehmen, mehr als 2400 Mal gröfser, als die, welche die Ausscheidung des Wassers bewirkt. Es ist daher natürlich, dafs wir viele Verbindungen von Wasser mit Ba-

erhalten können, wofür wir keine entsprechende koh-
saure Verbindungen darzustellen im Stande sind. Ob-
ich die Kohlensäure eine viel gröfsere Verwandtschaft
den Basen hat, als das Wasser, so kann man keine
bindungen des Eisenoxyds, der Thonerde und ande-
Basen mit Kohlensäure darstellen; die Verbindung
gen dieser Substanzen mit Wasser erhält man jedes-
, wenn man sie aus ihren in Wasser gelösten Ver-
lungen durch stärkere Basen fällt. Bringt man Kry-
e von schwefelsaurem Natron mit Krystallwasser in den
eeren Raum des Barometers, so sinkt bei 9° die Queck-
ersäure um $2\frac{1}{2}$ Linien, indem das chemisch gebundene
sser sich aus der Verbindung ausscheidet und luft-
igen Zustand annimmt, Wasser dagegen bringt ein
en von 4 Linien hervor. Die chemische Verwandt-
ftskraft des Krystallwassers zum schwefelsauren Na-
ist daher gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von
Linien oder ungefähr $\frac{1}{16}$ Pfund auf den Quadratzoll. Der
s giebt bei 126° und 28 Zoll Barometerhöhe sein
stallwasser ab, bei dieser Temperatur hält der Was-
ampf einer Quecksilbersäule von 63 Zoll das Gleich-
icht, die Verwandtschaft des schwefelsauren Kalks
Wasser bei 126° ist demnach gleich dem Druck
r Quecksilbersäule von 63 Zoll Höhe weniger dem
druck, also von 35 Zoll. Zerlegungen, wobei ein
örmiger Körper sich entwickelt, finden leichter Statt,
n dieser Körper in einer andern Gasart sich ver-
ten kann oder davon weggeführt wird. Diese ver-
sich aber bekannter Weise wie ein luftleerer Raum
die freiwerdende Gasart; an chemischer Verwandt-
ft ist daher um so viel als dem Druck einer Atmo-
äre entspricht, weniger zu überwinden. Der Gyps
de also im luftleeren Raum, oder wenn eine an-
e Luftart als Wassergas darüber strömt, bei 107°,
i welcher Temperatur der Wasserdampf einer
ecksilbersäule von 35 Zoll das Gleichgewicht hält,

sein Krystallwasser abgeben. Schwefelsaures Kupferoxyd giebt unter einem Druck von 28 Zoll sein letztes Atom Wasser bei 221° ab, wobei Wasserdampf einer Quecksilbersäule von 633 Zoll das Gleichgewicht hält. Das Quecksilberoxyd giebt seinen Sauerstoff bei ungefähr 400° ab, das Quecksilber übt also bei dieser Temperatur eine so grofse Anziehungskraft aus, dafs der Sauerstoff nicht gasförmigen Zustand annehmen kann. Nehmen wir die Dichtigkeit des Sauerstoffs im Quecksilberoxyde gleich der des Wassers an, so würde die Kraft, welche nothwendig ist, den luftförmigen Sauerstoff bei der Temperatur, bei welcher das Quecksilberoxyd zersetzt wird, bis zu dieser Dichtigkeit zusammenzudrücken, ungefähr gleich dem Druck von 1700 Atmosphären oder einer Quecksilbersäule von 47600 Zoll Höhe oder von 24225 Pfund auf den Quadratzoll sein, vorausgesetzt, dafs das Sauerstoffgas unter diesem Druck bei dieser Temperatur nicht flüssig wird.

Die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme kann als Maafs der chemischen Verwandtschaftskraft dienen.

712. Leitet man zu erhitztem porösen Kupfer Sauerstoffgas, so verbindet es sich damit unter Entwickelung von so viel Wärme, dafs Glühhitze entsteht; leitet man zu erhitztem Kupferoxyd Wasserstoffgas, so verbindet dieses sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds unter denselben Erscheinungen, und versetzt man Wasser mit Kalium, so verbindet sich der Sauerstoff desselben mit dem Kalium und Wärme und Lichtentwickelung findet Statt. Die Summe der Wärme, welche frei wird, wenn der Sauerstoff mit dem Kupfer, der Sauerstoff des Kupferoxyds mit dem Wasserstoff und der des gebildeten Wassers sich mit dem Kalium verbindet, beträgt, wie man es für andere Fälle leichter zeigen kann, so viel als durch die directe Verbindung des Kaliums mit dem Sauerstoff gebildet wird. Hieraus würde folgen, dafs, je gröfser die chemische Verwandtschaft ist, um so viel mehr Wärme bei der Verbindung entwickelt werde und dafs die Wärme als Maafs für die chemische Verwandtschaftskraft dienen könne. Bei der Verbrennung (Oxydation)

dation) einfacher Körper zeigen die gewöhnlichsten Erscheinungen, dafs die Wärmeentwickelung mit der Verwandtschaft zusammenhängt. Dieselbe Sauerstoffmenge, die mit Kohle, Wasserstoff oder Eisen eine so hohe Temperatur erzeugt, vereinigt sich mit Stickstoffoxyd unter einer Wärmeentwickelung von wenigen Graden. Ueber die Quantität Wärme, welche bei Verbindung einfacher Körper mit Sauerstoff frei wird, sind nur folgende wenige hierher gehörende Beobachtungen vorhanden, aus denen schon hervorgeht, dafs die Quantität der frei werdenden Wärme mit der Gröfse der chemischen Verwandtschaft zunimmt. Verbindet sich 1 Gewichtstheil Sauerstoff mit

Quantität der entwickelten Wärme bei Verbindung einfacher Körper,

Zink zu Zinkoxyd,	so entwickeln sich	5290	Wärmeeinh.,
Wasserstoff zu Wasser,	- - -	4350	-
Kobalt zu Kobaltoxyd,	- - -	3995	-
Nickel zu Nickeloxyd,	- - -	3723	-
Schwefel zu schweflichter Säure,		2571	-
Kupfer zu Kupferoxyd,	- - -	2512	-

Bei der Kohle weifs man wohl, wie viel Wärme sie giebt, wenn sie sich mit Sauerstoff zu Kohlensäure, aber nicht, wie viel, wenn sie sich damit zu Kohlenoxydgas verbindet, und bei der letzten Verbindung sind die Wärmeeinheiten unstreitig gröfser als die oben angeführten, denn reines Kohlenoxydgas entwickelt nicht viel Wärme bei seinem Verbrennen, so wie überhaupt der Sauerstoff, welcher mit einer Oxydationsstufe sich verbindet, um eine höhere zu bilden, weniger Wärme entwickelt als bei Bildung der ersten frei wird; auch ist dieser Sauerstoff alsdann durch eine geringere Verwandtschaftskraft gebunden.

Bei den Verbindungen der Basen mit Säuren hat man gleichfalls gefunden, dafs, je gröfser die chemische Verwandtschaft, auch um so gröfser die frei werdende Wärme ist; so hat man gefunden, dafs wenn man Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia in dem Verhältnifs nimmt, wie

bei Verbindung zusammengesetzter Körper.

sie sich mit Säuren verbinden und sie zu sehr verdünnter Schwefelsäure, die im Ueberschufs angewendet wird, hinzusetzt, eine gewisse Menge Wasser beim Zusatz von Kupferoxyd, um 1°,37, von Zinkoxyd um 2°,21 und von Magnesia um 8°,41 erwärmt wird. Diese Bestimmung kann man in einem geräumigen Platintiegel machen, in welchen man 100 Gramm. Wasser giefst, und den man, um das Erkalten durch die Luft zu verhindern, in ein mit Werg gefülltes Glas stellt; das Gewicht des Tiegels und des Spatels zum Umrühren bestimmt man und bringt es für die Wärmebestimmung als Wasser in Rechnung, welches auch mit dem Theil des Thermometers, welcher in die Flüssigkeit eingetaucht wird und mit den Substanzen, deren Wärmeentwickelung man bestimmt, geschehen mufs; sind es Flüssigkeiten, so bringt man sie in Glaskugeln hinein, feste Substanzen müssen sehr fein gepulvert hineingeschüttet werden, damit sie sich schnell verbinden.

Wie wird die Wärmeentwickelung bestimmt?

Die Temperaturzunahme betrug bei den bisherigen Versuchen oft nur $1\frac{1}{2}$—5°, selten 10° und etwas mehr. Am zweckmäfsigsten ist es, die Wärmemenge nach den atomistischen Verhältnissen anzugeben; man hat z. B. durch den Versuch gefunden, dafs ein Gewichtstheil wasserfreie Schwefelsäure, wenn sie sich mit einem Atom Wasser verbindet, 280,7 Theile Wasser um 1° erwärmt. Das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu einem Atom Wasser verhält sich wie 501,17 : 112,5; also die Wärme, welche frei wird, wenn 1 Atom Schwefelsäure, $\dddot{S}$, sich mit 1 Atom Wasser, $\dot{\bar{H}}$, verbindet, erwärmt 2205 $\left(\frac{280,7 \,.\, 501,17}{112,5}\right)$ Atome Wasser um 1°; diese Zahlen kann man atomistische Wärmeeinheiten nennen. Es betragen nach den bisherigen Versuchen die atomistischen Wärmeeinheiten, wenn sich verbindet

Wie wird die Wärmemenge angegeben?

Atomistische Wärmeeinheiten.

1O	mit	1Zn	zu	$\dot{Zn}$	:	4702
1O	-	2H	-	$\dot{\bar{H}}$	:	3866
1O	-	1Co	-	$\dot{Co}$	:	3551

1O	mit	1Ni	zu	$\dot{Ni}$	: 3409
2O	-	1S	-	$\ddot{S}$	: 2285
1O	-	1Cu	-	$\dot{Cu}$	: 2234
1$\dddot{S}$	-	1$\dot{\bar{H}}$	-	$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	: 1250
$\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	-	1$\dot{\bar{H}}$	-	$\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$	: 424
1$\dddot{S}$	mit	$\overline{NH}^3\dot{\bar{H}}$	in Wasser gelöst zu	$\overline{NH}^3\dot{\bar{H}}\dddot{S}$	: 3914
1$\dddot{S}$	-	$\dot{K}$	-	$\dot{K}\dddot{S}$	: 3928
1$\dddot{S}$	-	$\dot{Na}$	-	$\dot{Na}\dddot{S} + 10\dot{\bar{H}}$	: 3962
1$\dddot{S}$	mit	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$	zu	$\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$	: 4113
$\dot{Ca}\dddot{S}$	-	2$\dot{\bar{H}}$	-	$\dot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$	: 168
1$\dot{\bar{H}}$	-	1$\dot{Ca}$	-	$\dot{Ca}\dot{\bar{H}}$	: 726
1$\dddot{S}$	-	$\dot{Ca}$	-	$\dot{Ca}\dddot{S}$	: 4671

Bei der Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit Kali, Natron oder Ammoniak, wenn diese sich mit der gröfsten Menge Wasser verbunden haben, entwickelt sich nahe dieselbe Wärmemenge, woraus man jedoch nicht schliefsen darf, dafs auch die wasserfreien Basen dieselbe Wärmemenge geben, wenn sie sich mit Säuren verbinden, denn bei der Verbindung der Basen mit Wasser kann eine ungleiche Wärmequantität frei geworden sein, welche wieder an das sich ausscheidende Wasser abgegeben werden mufs. Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, $Mg\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$, mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, $\overline{NH}^3\dot{\bar{H}}\dddot{S}$, so findet keine bemerkbare Wärmeentwickelung Statt, obgleich ein Doppelsalz, $Mg\dddot{S} + \overline{NH}^3\dot{\bar{H}}\dddot{S} + 6\dot{\bar{H}}$, gebildet wird; aber auch in diesem Fall wird chemisch gebundenes Wasser ausgeschieden. Es steht zu hoffen, dafs, da sehr ausgezeichnete Naturforscher sich jetzt mit diesen Untersuchungen beschäftigen, bald, was noch dunkel ist, aufgeklärt werden wird.

Die chemische Verwandtschaftskraft.

Sollte es sich zeigen, dafs die Wärmeentwickelung ein genaues Maafs für die chemische Verwandtschaftskraft ist, so kann man aus der Wärme, welche sich bei

in Höhen einer Quecksilbersäule aus der Wärmeentwickelung berechnet.

der Verbindung des Wassers mit der schwefelsauren Kalkerde, dem schwefelsauren Kupferoxyd und andern Salzen entwickelt, bestimmen, welchem Druck, angegeben entweder in Pfunden auf den Quadratzoll oder in Längen einer Quecksilbersäule, eine atomistische Wärmeeinheit entspricht. Die Verwandtschaftskraft der schwefelsauren Kalkerde zum Wasser ist gleich dem Druck einer Quecksilbersäule von 35 Zoll (420 Lin.), und die Wärme, welche bei der Verbindung desselben mit Wasser frei wird, beträgt 168 atomistische Einheiten; 1 atomistische Wärmeeinheit ist also = 2,5 Lin. Quecksilbersäule.

Zerlegung chemischer Verbindungen durch Elektricität,

713. Setzt man chemische Verbindungen der Einwirkung der getrennten Elektricität aus, so werden selbst die stärksten Verwandtschaften dadurch aufgehoben und die Verbindungen zerlegt, und da die chemische Verwandtschaftskraft eine anziehende ist, so wird vermöge dieser Einwirkung den Bestandtheilen eine zurückstofsende Kraft mitgetheilt. Die Lehre von dem Zusammenhange der elektrischen Erscheinungen mit den chemischen ist von grofsem Umfange und läfst sich, ohne ungründlich und undeutlich zu werden, nicht von dem übrigen Theile der Elektricitätslehre trennen, so dafs sie erst im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs abgehandelt werden wird.

durch Licht.

714. Einige wenige chemische Verbindungen, wie die des Chlors mit Silber und die des Sauerstoffs mit einigen edlen Metallen werden durch das Licht zerlegt. Die interessanteste Zerlegung durch das Licht findet in der organischen Natur Statt, indem vermittelst der Chlorophyllkügelchen die Kohlensäure und das Wasser zersetzt werden; es ist eins der wichtigsten Probleme der Chemiker, diese Zersetzung ohne Mitwirkung der organischen Natur hervorzubringen, dessen Lösung aber bisher ohne alle Hoffnung auf Erfolg versucht worden ist.

Selbst bei unmittelbarer Berührung der Atome in chemischen

715. Es giebt eine grofse Anzahl von Verbindungen, die gleich zusammengesetzt, in welchen die Elemente aber auf eine verschiedene Weise mit einander verbunden sind. So haben wir eine grofse Anzahl von

Kohlenwasserstoffen, die 2H auf 1C enthalten und die sich dadurch von einander unterscheiden, dafs 1 At. des einen aus 2C4H, des andern aus 4C8H, des dritten aus 16C32H, des vierten aus 10C20H u. s. w. besteht. Die Ursache der Gruppirung und Verbindung dieser Atome ist in den Substanzen zu suchen, aus welchen sie entstanden sind und diese sind wiederum durch Vermittelung der Lebenskraft und Contactsubstanzen gebildet. Haben diese Atome sich einmal gebildet, so haben sie eine gewisse Beständigkeit, so dafs nur unter ganz besondern Umständen der eine Kohlenwasserstoff in den andern übergeht. Ein aufklärendes Beispiel für diese Gruppen sind der Alkohol und Holzäther, welche nicht allein dieselbe procentische Zusammensetzung haben, sondern bei denen auch im gasförmigen Zustande dieselbe Anzahl Elementar-Atome enthalten ist. Aus der Bildung beider Substanzen sieht man aber, dafs 1 Maafs Alkoholgas, $1C3H\frac{1}{2}O$, aus 1 M. Aetheringas, 1C2H, und 1 M. Wassergas, $1H\frac{1}{2}O$, 1 M. Holzäthergas, $1C3H\frac{1}{2}O$, aus 2 M. Holzätheringas, $2.\frac{1}{2}C1H$, und 1 M. Wassergas, $1H\frac{1}{2}O$, besteht. Obgleich die Elementar-Atome in sehr naher Berührung sind, so ändert sich die eine Substanz doch nicht in die andere um, der überwiegenden chemischen Verwandtschaft folgend. Bei unorganischen Verbindungen kommt der Fall häufig vor, dafs dieselben Elemente sich zu innigern vereinigen können. Wenn man den Gadolinit, ein Mineral, in einem verschlossenen Rohre so erhitzt, dafs weder die Luft Zutritt hat, noch eine Gasart entweichen kann, so bemerkt man, wenn man eine gewisse Temperatur erreicht hat, eine Entwickelung von Wärme und Licht, so dafs das ganze Mineral verglimmt. An Gewicht hat es weder ab- noch zugenommen; es war vorher durch Salzsäure zersetzbar, nach dem Verglimmen nicht mehr. Auf dieselbe Weise verhalten sich verschiedene antimonsaure Salze, z. B. das Kupferoxydsalz; auch das Eisenoxyd zeigt dasselbe Verglimmen und wird dadurch in Säuren viel

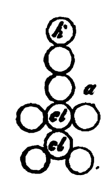
Verbindungen ist oft die überwiegende Verwandtschaft zu Bildung neuer Verbindungen nicht wirksam;

sie wird es durch erhöhte Temperatur,

schwerer löslich. Setzt man zu einer Lösung von kieselsaurem Kali oder Natron eine Alaunlösung, so erhält man eine kieselsaure Verbindung als Niederschlag, indem in der Flüssigkeit schwefelsaures Kali oder Natron zurückbleiben. Dieser Niederschlag läſst sich durch die gewöhnlichen Säuren, z. B. Salpetersäure, leicht zersetzen, erhitzt man ihn aber bis zum Schmelzen, so wird er durch die stärksten Säuren, z. B. Schwefelsäure, nicht angegriffen. Dieselben Elemente können also lose und innigere Verbindungen eingehen. So können im Allgemeinen Substanzen aus Elementen bestehen, die, wenn die überwiegende chemische Verwandtschaft einzelner Elemente derselben thätig werden könnte, in ganz andere Verbindungen zerfallen würden. Pikrinsalpetersäure und ihre Salze und viele Verbindungen, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffarten gebildet werden, zersetzen sich bei erhöhter Temperatur unter Explosion und Lichtentwickelung, indem die überwiegende Verwandtschaft des Sauerstoffs der Salpetersäure zum Kohlenstoff und Wasserstoff wirksam werden kann. Knallsaures Silberoxyd, unbedeutend erhitzt, zerlegt sich unter starker Lichtentwickelung in Silber, Kohlenoxydgas und Stickstoffgas, indem die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff, welche die Summe der Verwandtschaft der übrigen überwiegt, thätig werden konnte. Chlorsaures Silberoxyd zerlegt sich unter starker Lichtentwickelung und Explosion in Chlorsilber und Sauerstoff: offenbar ist die Verwandtschaft des Chlors zum Silber viel gröſser wie die des Sauerstoffs zum Silber und zum Chlor und die der Chlorsäure zum Silberoxyd; denn nicht allein entweicht ein gasförmiger Körper, der viel Wärme absorbirt, sondern es erhitzt sich dabei das gebildete Chlorsilber noch zur starken Rothglühhitze. Wir sind berechtigt anzunehmen, daſs durch die Lage der Atome das Chlor verhindert ist, sich mit dem Silber zu verbinden und diese Lage kann durch die Wärme verändert werden, so wie es auch durch eine Contactsub-

durch Contactsubstanzen.

stanz geschehen kann, wofür die Zersetzung des chlorsauren Kali's vermittelst Metalloxyde der beste Beweis ist. Stellt man in ein Metallbad ein Rohr mit chlorsaurem Kali und Kupferoxyd und ein anderes mit bloſsen chlorsaurem Kali und versieht beide mit einem Entbindungsrohr, so wird bei einer gewissen Temperatur das chlorsaure Kali durch das Kupferoxyd vollständig zersetzt, während bei derselben Temperatur das bloſse chlorsaure Kali keine Spur Sauerstoff entwickelt; mengt man dagegen das chlorsaure Kali mit Kieselsäure, so verhält es sich beim Erhitzen wie bloſses chlorsaures Kali. Die Wirkung des Kupferoxyds kann man sich durch die beigefügte Atomengruppe versinnlichen. Bei *a* liege ein Theilchen Kupferoxyd, welches auf das Chlor und das Kali eine andere Anziehung ausübe als auf die Sauerstoffatome, so wird das Kalium und Chlor in eine solche Lage kommen, daſs ihre Anziehung nicht mehr durch die dazwischen liegenden Sauerstoffatome gehindert wird.



Daſs ferner die relative Lage der Atome durch eine Substanz verändert werden kann, zeigt am klarsten die Weinsteinsäure in ihrem Verhalten gegen das polarisirte Licht, die, je nachdem sie mit Wasser, einem Alkali, arsenichter Säure oder Antimonoxyd verbunden ist, ein verschiedenes Drehungsvermögen auf die Polarisationsebene ausübt, welches, wie man aus dem optischen Verhalten und der Krystallform des Quarzes weiſs, von der Anordnung der Atome abhängig ist.

Die Zersetzung des oxydirten Wassers durch Mangansuperoxyd und andere Metalloxyde, durch Platin und andere Substanzen rührt unstreitig ebenfalls von der Anziehung des zersetzenden Körpers auf die Atome des Wasserstoffsuperoxyds her und da die Wärmeentwickelung, welche dabei Statt findet, zeigt, daſs 1 At. Sauerstoff mit den 2 At. Wasserstoff sich zu einer innigeren

Verbindung vereinige, also die Verwandtschaft der beiden At. Wasserstoff zu dem einen Sauerstoff, um Wasser, gröfser als zu den beiden andern, um Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, ist; so wird eine geringe Veränderung in der Lage der Theile, die durch den zersetzenden Körper (Contactsubstanz) hervorgebracht wird, die Trennung des Sauerstoffs bewirken. Ist diese Substanz Silberoxyd, so kann dieses, da es die Wärme vom zersetzten Wasserstoffsuperoxyd zuerst erhält, dadurch zersetzt werden, weil es damit in unmittelbarer Berührung sein mufste. Ebenso wirken bei der Zersetzung der unterchlorichtsauren Salze in Chlormetalle und Sauerstoff das Mangansuperoxyd, Kupferoxyd u. s. w. Auf dieselbe Weise wird die Umänderung der Stärke in Stärkezucker, des Rohrzuckers in Fruchtzucker, das Zerfallen des Fruchtzuckers und Stärkezuckers in Kohlensäure und Alkohol durch Contactsubstanzen bewirkt, und besonders bei diesem Prozefs zeigt die starke Wärmeentwickelung, welche fast so viel beträgt, als wenn die dabei entstehende Kohlensäure durch Verbrennung von Kohle sich gebildet hätte, dafs die Zerlegung durch eine überwiegende Verwandtschaft der Elemente des Zuckers, um Kohlensäure und Alkohol zu bilden, bewirkt worden ist; wozu eine Veränderung der Lage der Theile durch eine Contactsubstanz als hinreichend angesehen werden darf. Ueberhaupt sind es bei der Zersetzung und Bildung der chemischen Verbindungen im thierischen Organismus, beim Keimen und bei der Entwickelung der verschiedenen Theile der Pflanzen, bei der Verdauung und den Veränderungen der assimilirten Substanzen hauptsächlich Contactsubstanzen, welche bei einer in enge Grenzen eingeschlossenen Temperatur wirksam sind, und es ist die Lehre von der Bildung und Zersetzung durch Contact eine der Grundlagen für die eigentliche organische Chemie.

Diese Erscheinungen sind zwar in den letzteren Jahren viel gründlicher studirt, als vorher, aus ihrem Studium läfst sich aber noch eine grofse Ausbeute von

neuen Thatsachen erwarten, in so fern sie ein neues Hülfsmittel der chemischen Zerlegung sind, welches für viele chemische Verbindungen eben so wichtig werden kann, wie die Elektricität es geworden ist. Mit Recht hat man daher dieser Art der Zerlegung einen eigenen Namen gegeben, und sie Katalysis genannt; und so wie man sagt, dafs eine chemische Verbindung durch Verdunstungskraft oder Lösungsvermögen zerlegt wird, so spricht man mit Recht von einer katalytischen Kraft, worunter nicht eine besondere der Materie eigenthümliche Kraft verstanden wird, sondern nur eine besondere Wirkungsweise der bekannten Anziehungskraft auf kleine Entfernungen oder derjenigen Anziehungskraft, welche wirksam ist, ehe die chemische Verwandtschaftskraft thätig ist.

Was wird unter Katalysis und katalytischer Kraft verstanden?

716. Die zusammengesetzten Substanzen erhalten wir, indem wir theils die Umstände, unter welchen sie sich bilden können, d. h. unter denen die chemische Verwandtschaftskraft wirksam werden kann, selbst herbeiführen; theils werden sie durch den Lebensprocefs in Pflanzen und Thieren herbeigeführt; theils fanden diese Umstände bei der Bildung der Mineralien Statt, bei den Veränderungen nämlich, welche die Erdoberfläche erlitt; stets ist es aber dieselbe Kraft, und stets sind diese Verbindungen nach denselben allgemeinen Gesetzen gebildet und zusammengesetzt. Sehr viele Verbindungen werden sowohl in den Pflanzen und Thieren, als willkührlich durch den Chemiker gebildet, wie Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure, Ammoniak und verschiedene Salze; bei manchen ist es dem Scharfsinn desselben noch überlassen, die Bedingungen, unter welchen er sie darstellen kann, aufzusuchen.

Chemische Verbindungen werden und sind gebildet: durch die Naturforscher, in Pflanzen und Thieren, in der unorganisirten Natur,

Eine Substanz verbindet sich direct mit der andern: Chlor mit Phosphor, Kohle mit Sauerstoff Säuren mit Basen. Eine Substanz entzieht einer chemischen Verbindung den einen Bestandtheil, indem der andere frei wird: Wasserstoff dem Kupferoxyd Sauerstoff Wasser bildet sich und Kupfer wird frei; Eisen dem Chlorwasserstoff

durch directe Verbindung, durch Zersetzung von Verbindungen,

wobei ein Körper ausgeschieden und frei wird

Chlor, Eisenchlorür bildet sich und Wasserstoff wird frei. Oder der ausgeschiedene Bestandtheil geht auch eine Verbindung ein: ein Schwefelmetall verbindet sich mit Sauerstoff zu schweflichter Säure und einem Oxyde.

oder auch eine Verbindung eingeht.

Zwei einfache Substanzen wirken zugleich auf eine zusammengesetzte und bilden zwei neue Verbindungen: Chlor über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle geleitet verbindet sich mit dem Metall der Thonorde und die Kohle mit dem Sauerstoff derselben zu Kohlenoxydgas.

Doppelte Wahlverwandtschaft.

Zwei Verbindungen tauschen ihre Bestandtheile gegen einander aus: Chlorwasserstoff und Quecksilberoxyd geben Quecksiberchlorid und Wasser; schwefelsaures Kali und salpetersaure Baryterde geben schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Kali.

Bei diesen und noch einigen andern weniger häufig vorkommenden Fällen ist die Summe der Verwandtschaften der gebildeten Verbindungen die gröſsere, wenn dabei keine der chemischen Verwandtschaftskraft entgegenwirkende Kräfte thätig sind, wie Unlöslichkeit und Löslichkeit im Wasser, die Verdunstungskraft und andere schon erwähnte Kräfte. Bei überwiegender chemischer Verwandtschaft wird auch Wärme frei, die aber, wenn z. B. ein kohlensaures Salz durch eine stärkere Säure zerlegt wird, durch das Thermometer nicht angezeigt wird; weil die Kohlensäure, um luftförmigen Zustand anzunehmen, Wärme verschluckt.

Reihefolge mehrerer Substanzen in Bezug auf ihre Verwandtschaft.

717. Für die einfachen so wie für die zusammengesetzten Körper kann man diejenigen, womit sie sich verbinden, nach ihrer Verwandtschaft in Reihen zusammenstellen; für den Sauerstoff würde man etwa folgende Reihe erhalten:

Chlor, Brom, Gold, Silber, Quecksilber, Arsenik, Kupfer, Schwefel, Blei, Phosphor, Zinn, Cadmium, Eisen, Zink, Wasserstoff, Kohlenoxydgas, Mangan, Kohle, Kiesel, Alumnium, Magnesium, Calcium, Barium, Natrium, Kalium.

Zu jedem nächstfolgenden Körper in der Reihe hat der Sauerstoff eine gröfsere Verwandtschaft, also für das Kalium die gröfste. Bei einer hohen Temperatur ist die Reihenfolge etwas verschieden, indem die Verwandtschaft zur Kohle alsdann die gröfste ist. Für die übrigen Substanzen gilt diese Reihe auch nur im Allgemeinen; denn während für Chlor der Sauerstoff der erste Körper der Reihe ist, ist er für den Schwefel zwischen Kupfer und Blei zu stellen.

Für die Schwefelsäure würden die Basen folgende Reihe bilden:

Wasser, Eisenoxyd, Thonerde, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Ammoniakhydrat, Bleioxyd, Magnesia, Kalkerde, Natron, Kali, Baryterde;

und für das Kali die Säuren diese Reihenfolge:

Kohlensäure, Essigsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure.

Bei der Verwandtschaft der Säuren und Basen wirken besonders andere die chemische Verwandtschaft vermindernde Kräfte ein. So fällt Kali die Baryterde aus mehreren leichtlöslichen Salzen, die Baryterde dagegen verbindet sich mit der Schwefelsäure des schwefelsauren Kali's; Essigsäure entzieht der Salpetersäure das Quecksilberoxyd, weil eine unlösliche Verbindung ausgeschieden wird, die Cohäsionskraft und das Lösungsvermögen also heben eine gewisse Gröfse der chemischen Verwandtschaftskraft auf. Schwefelsäure zerlegt das oxalsaure Bleioxyd und die Oxalsäure verbindet sich mit der Kalkerde des in Wasser aufgelösten schwefelsauren Kalks. Für Säuren und Basen gelten also auch solche Reihen nur im Allgemeinen; wo daher diese Verwandtschaftsverhältnisse von Wichtigkeit sind, da müssen sie bei den einzelnen Substanzen noch besonders erwähnt werden.

Charactere einer chemischen Verbindung.

718. In der gebildeten chemischen Verbindung sind die darin enthaltenen Substanzen stets nach einem bestimmten Verhältnisse vereinigt, und so innig, dafs man mit dem besten Mikroskope, oder mit irgend einem an-

dern Instrumente die einzelnen Theile nicht erkennen noch trennen kann. Die chemischen Verbindungen können nur mit mechanischen Gemengen oder Verbindungen durch Anziehung auf kleine Entfernungen verwechselt werden; man unterscheidet sie von diesen dadurch, dafs diese sich durch mechanische Mittel trennen oder durch Substanzen aufheben lassen, welche eine überwiegende Anziehung auf kleine Entfernungen auf eine oder einige Substanzen der Verbindung ausüben. Wie selten und unter welchen Umständen eine solche Anziehung die chemische Verwandtschaftskraft aufzuheben im Stande ist, ist schon früher (s. §. 709 u. 711.) angeführt, und alsdann ist die Verbindung dadurch als eine chemische nachzuweisen, dafs sie krystallisirt, oder dafs sie nach einem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt ist, oder sich mit andern Substanzen zu eigenthümlichen Verbindungen vereinigt (unterschweflichte Säure). Von den krystallisirten Verbindungen sind nur die zusammenkrystallisirten isomorphen Substanzen (Substanzen von gleicher Krystallform) keine chemischen Verbindungen, aber diese sind auch nicht nach einem bestimmten Verhältnisse unter einander verbunden. Nur Substanzen verschiedener Natur vereinigen sich zu solchen Verbindungen. Chemische Verwandtschaft nennen wir die Kraft, wodurch solche Verbindungen gebildet werden.

Die verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen.

Ein einfacher Körper verbindet sich mit einem andern.

719. Als allgemeine Regel kann man aufstellen, dafs sich die einfachen Substanzen zuerst unter einander, und dann die gebildeten Verbindungen wieder unter sich vereinigen lassen. Und zwar verbindet sich ein einfacher Körper gewöhnlich nur mit einem anderen einfachen: Stickstoff mit Sauerstoff zu Salpetersäure, Antimon mit Schwefel, Natrium mit Schwefel oder mit Sauerstoff. Cyan, welches aus Stickstoff und Kohlenstoff besteht,

und einige wenige andere zusammengesetzte Substanzen, verhalten sich in ihren Verbindungen dem Schwefel ähnlich, also wie einfache Substanzen; und solche Substanzen, besonders das Cyan, liefern eine grofse Anzahl von Verbindungen. Die Verbindung des Chlors und Broms mit Wasser, des Jods mit Amylon, sind ganz einzeln stehende Fälle.

Vereinigen sich 3 und 4 einfache Körper mit einander?

Nur bei den chemischen Verbindungen, welche unter Mitwirkung des Lebensprocesses sich bilden, oder durch die Zersetzung derselben hervorgebracht werden, kommen vorzugsweise Verbindungen vor, welche nach der Elementar-Analyse aus drei und vier einfachen Körpern zu bestehen scheinen. Von dem gröfsten Theile dieser Verbindungen hat man bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit ermitteln können, ob sie aus zwei zusammengesetzten, oder in einigen Fällen sogar aus drei Verbindungen bestehen, oder ob die drei oder vier einfachen Substanzen gleichmäfsig mit einander verbunden sind. Viele Beispiele sind schon früher angeführt worden, aus welchen hervorgeht, dafs diese Verbindungen durch andere, in welchen zwei einfache Körper mit einander vereinigt sind, gebildet werden. So besteht der Untersuchung nach die Benzoësäure aus 14 M. Kohlenstoffgas, 12 M. Wasserstoffgas und 4 M. Sauerstoffgas; sie läfst sich, mit Kalkerde erhitzt (s. oben p. 148), in 1 M. Kohlensäuregas und 1 M. Benzingas zerlegen. Bei vielen Substanzen, bei deren Untersuchung man diese Betrachtungsweise verfolgt hat, ist es gelungen, eine solche einfache Zusammensetzung aufzufinden, und wir dürfen mit Recht erwarten, dafs sie auch bei den übrigen Verbindungen noch aufgefunden werde. Diese Betrachtungsweise ist defswegen von grofser Wichtigkeit, weil dadurch nicht allein viele einzeln stehende Verbindungen an einander gereiht werden können, sondern sich auch daraus über ihre Entstehung und Veränderung in einander Schlüsse machen lassen.

720. Ein einfacher Körper verbindet sich, wenige sel-

tene Fälle ausgenommen, wovon einige angeführt si
nicht mit zusammengesetzten Substanzen; so verbin
sich z. B. kein Metall mit einer Säure. Die Verbindu
gen aus zwei einfachen Körpern oder einem einfach
Körper mit dem Cyan, oder diesem ähnlichen Substa
zen, kann man Verbindungen erster Ordnung nenn

Chemische Verbindungen erster Ordnung,

Verbindungen zweiter Ordnung kann man die Verbi
dungen der ersten Ordnung unter einander nennen; au
diese verbinden sich so, dafs eine Substanz sich in d
Regel mit einer anderen vereinigt. So verbinden si
Sauerstoff-, Schwefel-, Chlor-, Brom-, Jod-, Cya
Fluor- und Wasserstoffverbindungen unter einander. D
Wasserstoffverbindungen vereinigen sich häufig mit d
anderen, die übrigen in der Regel nur unter sich, w
Sauerstoffverbindungen mit Sauerstoffverbindungen, d
Schwefelverbindungen mit Schwefelverbindungen, u
bilden die sogenannten Sauerstoff- und Schwefelsalz
selten verbindet sich eine Sauerstoffverbindung mit ei
Schwefel- oder Chlorverbindung, wie Antimonoxyd n
Schwefelantimon oder mit Chlorantimon. Verbindung
von drei zusammengesetzten Substanzen unter einand
sind seltene und ungewöhnliche Fälle.

zweiter Ordnung,

Verbindungen dritter Ordnung kann man die Verbindu
gen der zweiten Ordnung unter einander, oder die der zwe
ten mit der ersten nennen. Sauerstoffsalze verbinden sich u
ter einander und bilden die sogenannten Doppelsalze, z. B
schwefelsaure Magnesia mit schwefelsaurem Kali; äufser
selten tritt der Fall ein, dafs in einer solchen Verbi
dung zwei verschiedene Säuren vorkommen. Eine Ve
bindung zweiter Ordnung kommt häufig mit Wasser ve
bunden vor, z. B. der Gyps, welcher aus schwefel
saurer Kalkerde mit Wasser besteht, selten mit an
deren Verbindungen. Die Verbindung von Cyansilbe
mit salpetersaurem Silberoxyd ist jedoch ein solche
Beispiel; auch kann man dazu die Verbindungen des
chlorwasserstoffsauren Ammoniaks mit Chlormetallen

dritter Ordnung,

Metalloxyden, des cyanwasserstoffsauren Ammoniaks Cyanmetallen u. s. w. rechnen.

Die Verbindungen dritter Ordnung verbinden sich noch mit dem Wasser, und aus diesen Verbindungen man eine vierte Ordnung machen; zusammengesetz- Verbindungen giebt es nicht.

vierter Ordnung.

721. Die Benennungen Salz, Basis und Säure rüh- aus einer älteren Periode der Wissenschaft her; es bei den Sauerstoffverbindungen vorläufig angedeu- was man darunter versteht. Mit der Entdeckung der sserstoffsäuren mufste die ältere Definition, wonach einer Säure Sauerstoff enthalten war, verändert wer-, und mit der Entdeckung der Schwefelsalze erweiterte der Begriff des Salzes noch mehr. Man könnte im emeinen alle Verbindungen der zweiten Ordnung Salze nen, dann müfste man aber als Basis Kali und Na- neben Chlorkalium und Chlornatrium stellen, wel- in ihrem übrigen Verhalten die gröfste Aehnlichkeit schwefelsaurem Kali und Natron, und überhaupt mit Sauerstoffsalzen haben; defswegen hat man aus den lor-, Brom-, Jod- und Cyanverbindungen eine eigene asse gemacht und sie Haloïdsalze genannt.

Was ist ein Salz, eine Säure, eine Basis?

Das Gesetz der bestimmten Proportionen.

722. Zu welcher Ordnung die chemischen Verbin- ngen auch gehören mögen, so findet man sie stets nach nem bestimmten Verhältnisse zusammengesetzt; das Blei- yd, welches sich mit den Säuren verbindet, enthält stets f 100 Th. Blei 7,725 Th. Sauerstoff. Die verschiedenen erhältnisse, in denen sich die Körper verbinden, und ie man sie erhält, können nur bei den Körpern selbst an- führt werden. Der Sauerstoff und das Wasser verei- igen sich mehr als die übrigen Körper in mannigfalti- en Verhältnissen mit anderen Substanzen; so vereinigt ich mit dem Mangan der Sauerstoff in fünf Verhältnis- en, das Chlor aber nur in zwei. Säuren vereinigen ich mit Basen in der Regel nur in einem, Verbindungen

Chemische Verbindungen finden nur in bestimmten Verhältnissen Statt.

in mehreren Verhältnissen sind sehr selten; die Chromsäure vereinigt sich mit der Kalkerde in einem, mit dem Kali in drei verschiedenen Verhältnissen. Unter den Doppelsalzen kennt man nur bei den Mineralien verschiedene Verhältnisse, in welchen dieselben Salze sich verbinden.

Verbindung der Körper dem Maaſse nach.

723. Bei den Substanzen, deren specifisches Gewicht man im gasförmigen Zustande bestimmen kann, läſst sich die Zusammensetzung und das Gesetz, wonach diese Statt findet, dem Maaſse und dem Gewichte nach angeben. Zuweilen kann man auch das Verhältniſs angeben, in welchem im gasförmigen Zustande der Raum, den die Verbindung einnimmt, zu dem steht, welchen die Substanzen einnehmen, woraus sie zusammengesetzt ist. Die Verhältnisse, welche man in dieser Hinsicht bisher beobachtet hat, sind folgende:

Verbindungen gasförmiger Körper dem Maaſse nach.

Maass.		Maass.		Maass.
1 Stickstoffgas	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Stickstoffoxydgas
1 Chlorgas	-	1 Wasserstoffgas	-	2 Chlorwasserstoffgas
1 Bromgas	-	1 -	-	2 Bromwasserstoffgas
1 Jodgas	-	1 -	-	2 Jodwasserstoffgas
1 Cyangas	-	1 -	-	2 Cyanwasserstoffgas
1 -	-	1 Chlorgas	-	2 Chlorcyangas.
1 Quecksilbrg.	mit	1 Chlorgas	zu	1 Quecksilberchloridgas
1 -	-	1 Bromgas	-	1 Quecksilberbromidgas
1 -	-	1 Jodgas	-	1 Quecksilberjodidgas.
2 Wasserstffg.	mit	1 Sauerstoffgas	zu	2 Wassergas
2 Stickstoffgas	-	1 -	-	2 Stickstoffoydulgas
2 Quecksilbrg.	-	1 Chlorgas	-	2 Quecksilberchlorürgas
2 -	-	1 Bromgas	-	2 Quecksilberbromürgas
2 Sauerstoffgas	-	1 Stickstoffgas	-	2 salpetrichtem Salpetersäuregas.
1 Stickstoffgas	mit	3 Wasserstoffgas	zu	2 Ammoniakgas,
1 Arsenikgas	mit	3 Sauerstoffgas	zu	1 arsenichtsaurem Gas.
1 Schwefelgas	-	3 Chlorgas	-	3 Chlorschwefelgas.
1 Schwefelgas	mit	6 Sauerstoffgas	zu	6 schwefelichtsaurem Gas
1 -	-	6 Wasserstoffgas	-	6 Schwefelwasserstoffgas.

1 Phos-

Maass.		Maass.		Maass.
1 Phosphorgas	mit	6 Wasserstoffgas	zu	4 Phosphorwasserstoffgas
1 Arsenikgas	-	6 -	-	4 Arsenikwasserstoffgas
1 Phosphorgas	-	6 Chlorgas	-	4 Phosphorchlorürgas
1 Arsenikgas	-	6 -	-	4 Arsenikchlorürgas
1 -	-	6 Jodgas	-	4 Arsenikjodgas.
1 Schwefelgas	mit	6 Quecksilbergas	zu	9 Schwefelquecksilbergas.
1 Schwefelgas	mit	9 Sauerstoffgas	zu	6 Schwefelsäuregas.
1 Phosphorgas	mit	10 Chlorgas	zu	6 Phosphorchloridgas.

Aus diesen beobachteten Verhältnissen folgt, dafs der Raum, welchen eine gasförmige Verbindung einnimmt, in einem einfachen Verhältnisse zu dem Raum steht, welchen die Gase vorher einnahmen; einfacher kann man dieses Verhältnifs noch angeben, wenn man sich so ausdrückt: wenn Gase sich verbinden, so erleiden sie, jedes für sich, eine Verdünnung oder eine Verdichtung nach einem sehr einfachen Verhältnisse, und verbinden sich dann ohne Raumveränderung. Nach der ersten Art würde man z. B. sagen: 7 M. eines Gemenges von 1 M. Phosphorgas und 6 M. Wasserstoff- oder Chlorgas verdichten sich zu 4 M., und 11 M. eines Gemenges von 1 M. Phosphorgas und 10 M. Chlorgas verdichten sich zu 6 M.; nach der zweiten: 1 M. Phosphorgas verbindet sich mit 3 M. Wasserstoff- oder Chlorgas, welche bis zur Hälfte verdichtet worden sind, zu 4 M., und 1 M. Phosphorgas mit 5 M. Chlorgas, welches vorher einen Raum von 10 M. einnahm, zu 6 M. Diese Betrachtungsweise, nach welcher die complicirten Verhältnisse, welche beim Schwefel, Phosphor, Arsenik und Quecksilber vorkommen, sich auf einfache zurückführen lassen, gewinnt theils dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs sie sich auf alle Verbindungen der angeführten Substanzen anwenden läfst, theils dadurch, dafs unsere Versuche über das Verhältnifs zwischen dem Raum, welchen die Körper, wenn sie gasförmig werden, einnehmen, und der Wärme, welche dabei gebunden wird, diese Be-

trachtungsweise nicht widerlegen, ja dafs es sogar einer wiederholten Untersuchung bedarf, ob nicht vielleicht — so wie bei dem Aetheringase und dem flüssigen Kohlenwasserstoffgase des Oelgases (s. ob. p. 318. §. 404), bei derselben Zusammensetzung, der Raum, welchen die erstere Verbindung einnimmt, doppelt so grofs ist, als der, welchen die letztere einnimmt, — auch bei den bisher unzerlegten Substanzen ein solcher Fall eintritt; obgleich man durch zahlreiche Versuche, welche man in dieser Hinsicht bei sehr verschiedenen Temperaturen angestellt hat, noch kein Beispiel dieser Art hat auffinden können.

Aufser den angeführten Verhältnissen, kennt man noch folgende, bei denen aber das specifische Gewicht der Verbindung nicht hat ermittelt werden können; es kann nämlich noch verbunden werden:

1 Maafs mit 5 Maafs (z. B. Phosphorsäure)
2 - - 3 - (z. B. salpetrichte Säure)
2 - - 5 - (z. B. Salpetersäure, Chlorsäure etc.)
2 - - 7 - (z. B. Ueberchlorsäure).

Bei einer andern Reihe kennt man das specifische Gewicht der Verbindung und das einer von den darin enthaltenen Substanzen; so enthält:

1 M. Chlorzinngas, Chlortitangas oder Chlorkieselgas 2 M. Chlor.
1 - Antimonchlorürgas oder Chlorborgas $1\frac{1}{2}$ - -

Alle angeführten Verhältnisse sind, wie man sieht, sehr einfach; viel zusammengesetzter sind die, in welchen Kohlenstoffgas, Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Stickstoffgas sich verbinden. Da wir aber auch für diese, wie ich schon angeführt habe, einfachere Verhältnisse aufzufinden hoffen dürfen, so ist es besser, sie noch nicht als ausgemacht aufzuführen.

Bei Verbindung fester oder tropfbar-flüssiger Körper unter einander findet kein

724. Bei der Verbindung tropfbar-flüssiger und fester Körper unter einander findet weder bei den sich verbindenden Substanzen noch bei der gebildeten Verbindung ein einfaches Maafsverhältnifs Statt, gewöhnlich eine Zusammenziehung, sehr selten eine Ausdehnung und wohl

nie keine Volumveränderung; Schwefel, dessen spec. Gew. 2,0 und Kohle, deren spec. Gew. als Diamant 3,5 oder als Graphit 2,2 beträgt, verbinden sich zu Schwefelkohstoff, dessen spec. Gew. 1,27 ist; 1 Maafs fester Kohlenstoff demnach mit 9,5 M. festen Schwefel zu 17,8 M. Schwefelkohlenstoff; bei dieser Verbindung hat also eine starke Ausdehnung Statt gefunden. Chlor, dessen spec. Gew. 1,33 und Kalium, dessen spec. Gew. 0,87 beträgt, verbinden sich zu Chlorkalium von 1,915 spec. Gew., also 1 M. festes Kalium mit 0,591 M. flüssigem Chlor zu 0,543 M. Chlorkalium; bei der Verbindung hat also eine starke Zusammenziehung Statt gefunden. Bei der Verbindung des Jods mit Kalium und einigen andern Metallen, so wie bei der des Schwefels mit mehreren Metellen findet eine schwache Ausdehnung, bei Verbindung des Schwefels mit andern eine schwache Zusammenziehung Statt und bei Verbindung vieler Salze unter einander nur eine höchst unbedeutende Volumenänderung. Selbst bei Körpern von gleicher Zusammensetzung und verschiedener Krystallform, wie beim Schwefelkies und Strahlkies, beim Arragonit und Kalkspath, ist das spec. Gew. verschieden, und zwar bei denen, die im regulären System krystallisiren, stets etwas höher; aber auch aus der Anordnung der Atome, wodurch die Krystallform bedingt ist, lassen sich die Differenzen nicht erklären, denn bei isomorphen Körpern, z. B. bei der kohlensauren Magnesia und kohlensauren Kalkerde müfsten sich die spec. Gew. wie die Atomgew. verhalten, also da der Kalkspath ein spec. Gew. von 2,712 hat, so müfste das der kohlensauren Magnesia 2,31 betragen, es beträgt aber 3,01.

einfaches Maafsverhältnifs Statt.

725. Man hat vergebens versucht, bei der Verbindung der einfachen Körper unter einander dem Gewichte nach ein eben so einfaches Verhältnifs aufzufinden, wie man bei den gasförmigen dem Maafse nach gefunden hatte. Nur bei einigen Verbindungen trifft man auf eine, einem

Verbindung der Körper dem Gewichte nach.

einfachen Verhältnisse so nahe Zusammensetzung, dafs man es für diese, ohne Fehler von Einflufs zu begehen, annehmen darf: 100 Th. Sauerstoff verbinden sich nach dem Mittel von einer Reihe sehr genauer Versuche mit 12,48, von einer andern mit 12,515 und einer andern mit 12,516 Wasserstoff; nimmt man 12,5 an, so ist das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Wasserstoff wie 8 : 1. Bei andern Verbindungen, z. B. dem Bleioxyde und andern Metalloxyden, deren Zusammensetzung man sehr genau ermitteln kann, ist man nicht im Stande, dem Gewichte nach ein einfaches Verhältnifs nachzuweisen.

Warum kein einfaches Gewichtsverhältnifs bei der Verbindung einfacher Körper Statt findet, weifs man noch nicht.

726. Von der gröfsten Wichtigkeit ist es, den Grund, warum diese Zahlenverhältnisse nicht einfach sind, aufzusuchen; von den Mitteln, welche man dazu anwenden kann, will ich hier nur eins erwähnen, um zu zeigen, dafs das Suchen nach diesem Grunde nicht aufserhalb des Gebiets des Naturforschers liege. Die Gewichtsbestimmungen, welche wir machen, beruhen auf der Anziehung, welche zwischen der Masse der Erde und zwischen den Gewichten der abzuwägenden Substanzen Statt findet; also wenn die Gewichte z. B. aus Blei bestehen, und die abzuwägende Substanz Schwefel wäre, auf der anziehenden Kraft der Erde zum Blei, und der Erde zum Schwefel. Würden wir aber, statt auf der Erde, die Wägung auf einem Weltkörper vornehmen, welcher z. B. aus Platin bestände, so würde nun die Anziehung des Platins zum Blei und zum Schwefel das Gewichtsverhältnifs beider bestimmen. Wenn also das Platin eine andere Anziehung gegen Blei und Schwefel ausübt, als die Masse der Erde, so würde auch das Gewichtsverhältnifs von beiden Substanzen ein anderes werden, und statt dafs das Blei und der Schwefel sich auf der Erde in dem Verhältnifs wie 100 zu 15,54 verbinden, könnte ein ganz anderes Gewichtsverhältnifs bei der Verbindung derselben Massen eintreten. Ja, wenn man rein speculativ die Erscheinung betrachten wollte, so hat man auf der Erde, welche aus so heterogenen Substan-

zen besteht, stets ein zusammengesetztes Verhältnifs bei den Gewichtsmengen einfacher Substanzen, und auf einem Weltkörper, dessen Masse einfach ist, ein einfaches zu erwarten. Könnte man beim Abwägen von Schwefel und Blei eine so grofse Platinmasse oberhalb, und bei einer zweiten Wägung unterhalb der Wage anbringen, dafs die Anziehung des Platins zum Schwefel und Blei merkbar würde, in Vergleich mit der Anziehung der Erde, so könnte man durch zweimaliges Wägen schon diese Thatsache ermitteln. Die Masse der Erde ist aber zu grofs, um einen solchen Versuch ausführbar zu machen; doch kann man die Sonne auf ähnliche Weise, wie das Platin, benutzen, indem man um 12 Uhr Mittags und 12 Uhr Mitternachts die Wägung anstellt. Ist z. B. die Anziehung zwischen einer Masse Schwefel und der Sonnenmasse gröfser, als die Anziehung zwischen der Erdmasse und Schwefelmasse, während die Anziehung zwischen der Bleimasse und der Sonnen- und Erdmasse gleich bleibt, so wird eine Masse Schwefel, welche um Mittag eben so viel wie die Bleimasse wog, um Mitternacht mehr als die Bleimasse wiegen. Genaue Versuche, bei denen man eine Verschiedenheit von einem Milliontel bestimmen konnte, und die mit vielen Substanzen und insbesondere mit solchen angestellt wurden, welche in ihren Verbindungen die gröfste Gewichtsverschiedenheit zeigen, z. B. mit Platin und Wasser, mit Alkohol und Quecksilber oder Blei, haben gezeigt, dafs keine Gewichtsverschiedenheit unter den angeführten Umständen Statt findet, dafs also entweder die Masse der Sonne in chemischer Hinsicht nicht sehr verschieden von der der Erde sei, oder dafs die Schwerkraft der verschiedenartigen Materie dieselbe ist, welches auch aus anderen Thatsachen hervorgeht, — ein Gegenstand, auf welchen ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches zurückkommen werde, — und wir demnach einen andern Grund zur Erklärung der zusammengesetzten Verhältnisse bei den Verbindungen der Körper dem Gewichte nach aufzusuchen haben.

Berechnung einer Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindung aus der Sauerstoffverbindung.

727. Aus der Verbindung der Körper dem Maafse nach und aus den vielen Beispielen von Zersetzungen, welche früher angeführt sind, folgt, dafs, wenn man einige wenige Verbindungen genau untersucht hat, man die Zusammensetzung einer grofsen Anzahl anderer Verbindungen, welche man vermittelst der untersuchten darstellt, berechnen kann. Die meisten Metelloxyde, und besonders die, deren Untersuchung von Wichtigkeit ist, werden durch Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff so zersetzt, dafs, indem der Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden, das ausgeschiedene Metall und die ausgeschiedene Substanz, welche mit dem Wasserstoff verbunden war, sich vereinigen; würde auch nur eine sehr kleine Menge des Metalls oder der andern Substanz sich nicht verbinden, so würde man es sogleich durch die gewöhnlichen Mittel entdecken können. Kennt man die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindung, des Wassers und der Metalloxyde, so kann man die Zusammensetzung der Metallverbindung berechnen. 100 Th. Sauerstoff verbinden sich nach den genauesten Versuchen mit 12,5 Th. Wasserstoff zu Wasser, und 12,5 Th. Wasserstoff verbinden sich mit 442,65 Th. Chlor zu Chlorwasserstoff, und mit 201,17 Th. Schwefel zu Schwefelwasserstoff u. s. w.; daraus folgt also, dafs, wenn die Zersetzung auf die angeführte Weise Statt findet, statt 100 Th. Sauerstoff sich 442,65 Th. Chlor oder 201,17 Th. Schwefel mit dem Metall des Oxyds verbinden.

Berechnung der Sauerstoffverbindung aus der Chlor-, Brom- u. s. w. Verbindung.

728. Wird eine Chlor- oder Schwefelverbindung, in Berührung mit Wasser, in ein Oxyd und in eine Wasserstoffverbindung zerlegt, z. B. Chlorkiesel in Kieselsäure und Chlorwasserstoff, Schwefeleisen mit wässeriger Schwefelsäure in Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff, so findet dieselbe Art der Berechnung Statt, indem man nämlich aus der bekannten Zusammensetzung der Verbindung des Schwefels oder Chlors mit dem Metall die Zusam-

mensetzung der Sauerstoffverbindung bestimmt. Je nachdem man daher entweder die Verbindung des Sauerstoffs, oder die des Chlors, Schwefels oder anderer Substanzen genauer bestimmen kann, wählt man die eine oder andere für die Berechnung der übrigen. Bei der Berechnung der Verbindungen des Bleies, Kupfers und vieler anderer Substanzen geht man von den Sauerstoffverbindungen aus; beim Natrium, Kalium und den Metallen dieser Klasse ist die Sauerstoffverbindung schwer genau zu bestimmen, die Chlorverbindung dagegen sehr leicht zu ermitteln. Sehr häufig kann man beide Methoden anwenden und noch eine andere zu Hülfe nehmen, die ich gleich anführen werde. Welche Mittel man bei jeder einzelnen Substanz anzuwenden hat, hängt von der chemischen Eigenschaft derselben ab, und kann nur gut späterhin bei jeder Substanz selbst angeführt werden.

Bestimmung der Zusammensetzung der Salze,

729. Bei den Salzen kommen die Fälle, wo man durch wenige Versuche die Zusammensetzung berechnen kann, noch häufiger vor; bei weitem der gröfste Theil der Salze besteht aus Sauerstoffsalzen, in denen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis in einem einfachen Verhältnifs steht. Am leichtesten kann man das Gesetz dieses einfachen Verhältnisses bei den Salzen, welche durch Metalle gefällt werden, nachweisen. Nimmt man z. B. krystallisirtes schwefelsaures Silberoxyd, und stellt einen Kupferstab hinein, so scheidet sich Silber aus, und Kupfer wird aufgenommen, ohne dafs Sauerstoff aufgenommen oder ausgesondert wird; dampft man die Flüssigkeit ab, bis alles flüssige Wasser verjagt ist, so erhält man nur krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd; nimmt man statt Kupfer Eisen oder Zink, oder nimmt man das Kupfersalz, und stellt Eisen oder Zink hinein, so wird aus dem Silbersalze alles Silber, aus dem Kupfersalze alles Kupfer ausgeschieden, und Eisen oder Zink werden aufgenommen, und wenn man alles Wasser verjagt hat, bleibt nur krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd zurück. Dieselben Versuche kann man noch mit vielen andern Metallen und Salzen, welche andere

vermittelst Ausfällen eines Metalls durch ein anderes,

Säuren enthalten, stets mit denselben Erfolgen anstellen, woraus also folgt, dafs, da das eine Metall nur in die Stelle des anderen tritt, das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure in dem angewandten und erhaltenen Salze dasselbe sein müsse. Bei den wichtigsten Salzen der Basen, bei welchen man diese Zersetzungsmethode nicht anwenden kann, bei den Salzen des Kali's, Natrons, Ammoniaks, der Baryt-, Strontian- und Kalkerde und der Magnesia, kann man sich der Chlorverbindung bedienen, um dasselbe Gesetz nachzuweisen.

durch Zersetzung vermittelst eines Chlormetalls,

Fällt man z. B. Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Chlorsilber und salpetersaure Baryterde (Bariumoxyd), wovon man sich leicht durch Verdampfen des Wassers überzeugen kann, indem nur Wasser fortgeht, und nur krystallisirte salpetersaure Baryterde zurückbleibt, so dafs also Sauerstoff und Salpetersäure in demselben Verhältnisse, in welchem sie in dem Silbersalze enthalten waren, an das Barium treten. Nimmt man die Auflösung der krystallisirten Verbindungen, welche auf diese Weise entstehen, so findet man, dafs sie die violette Farbe des Lackmus nicht verändern; setzt man aber ein Milliontel Säure oder Basis hinzu, so wird es roth oder im letzten Falle blau. Dieses Pigment giebt also ein schnelles Mittel an die Hand, um, ohne abzudampfen, auf's genaueste zu bestimmen, dafs nur das krystallisirte Salz in der Auflösung enthalten sei.

eines Salzes.

730. Auf ganz ähnliche Weise, wie man bei diesen Zersetzungen das bestimmte Verhältnifs nachweisen kann, ist man bei den Zersetzungen der neutralen Salze es nachzuweisen im Stande. Setzt man z. B. zu einer Auflösung von schwefelsaurem Natron salpetersaure Baryterde, so fällt neutrale schwefelsaure Baryterde nieder, und neutrales salpetersaures Natron bleibt in der Auflösung; woraus folgt, dafs, wenn man durch Versuche bestimmt hat, dafs in schwefelsaurem Natron und in der schwefelsauren Baryterde der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis sich wie 3 : 1, und in der salpetersauren Baryterde wie 5 : 1 verhält, dieses letztere Ver-

hältnifs auch bei dem neutralen salpetersauren Natron Statt finden mufs.

Was ist ein neutralesSalz?

731. Diejenigen Salze, welche die Pigmente nicht verändern, hat man früher neutrale genannt, weil in ihnen die Eigenschaften der Säure und Basis aufgehoben (neutralisirt) erschienen. Besser nennt man, da das Verhalten der Pigmente gegen Auflösungen auf einer Verwandtschaft des Pigments zur Säure oder Basis beruht, neutrale Salze diejenige Reihe, in welcher der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht; neutrale schwefelsaure Salze z. B., in denen der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 3 : 1, neutrale salpetersaure Salze, in denen dieses Verhältnifs wie 5 : 1. Saure Salze nennt man solche, welche mehr Säure, basische, welche mehr Basis enthalten, als zu diesem Verhältnisse nothwendig ist. Diese Salze kommen sehr selten vor; was man früher dafür ansah, sind Doppelsalze, welche aus dem neutralen Salze und einer Verbindung des Wassers mit der Säure oder mit der Basis bestehen. Die Zusammensetzung der sauren und basischen Salze kann man nur durch Versuche, bei denen man Abwägungen machen mufs, ermitteln. Auch bei diesen hat man stets ein bestimmtes Verhältnifs gefunden; in den sauren ist gewöhnlich mit derselben Quantität Basis doppelt so viel Säure, und in den basischen mit derselben Menge Säure doppelt oder dreimal so viel Basis, als in den neutralen verbunden. Die Zusammensetzung der Doppelsalze, so wie die der Verbindungen des Wassers, kann man nur durch Versuche finden

ein saures, ein basisches?

Verhältnifszahlen für die Verbindung der Körper, Atomengewichte.

732. Bei vielen wissenschaftlichen Untersuchungen und technischen Arbeiten ist es von grofser Wichtigkeit, dem Gewichte nach die Verhältnisse, in welchen sich die Körper mit einander verbinden, sich zersetzen, oder nach welchen die verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt sind, zu berechnen. Da die Sauerstoffverbindungen bei weitem zahlreicher als alle andere sind, und viel häufiger bei Berechnungen vorkommen, so ist es dabei am bequemsten, wenn man den Sauerstoff zu 100 an-

nimmt, und darnach die Verhältnifszahlen berechnet, in welchen die übrigen Körper sich mit dem Sauerstoff oder unter einander verbinden; für die einfachen Körper haben die genauesten Untersuchungen folgende Zahlen gegeben:

Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen.	O = 100.	Unzerlegte Körper.	Chemische Zeichen.	O = 100.
Sauerstoff	O	100	Mangan . .	Mn	345,89
Wasserstoff	H	6,25		M̶n̶	691,78
	H̶	12,5	Eisen . . .	Fe	339,21
Stickstoff .	N	87,90		F̶e̶	678,42
	N̶	175,80	Nickel. . .	Ni	369,68
Schwefel .	S	201,16	Kobalt . .	Co	368,99
Selen . . .	Se	494,58	Zink. . . .	Zn	403,23
Phosphor .	P	196,14	Cadmium .	Cd	696,77
	P̶	392,28	Blei	Pb	1294,50
Chlor . . .	Cl	221,33	Zinn. . . .	Sn	735,30
	C̶l̶	442,66	Wismuth .	Bi	1330,30
Brom . . .	Br	489,15	Uran . . .	U	746,36
	B̶r̶	978,30	Kupfer . .	Cu	395,70
Jod	J	789,75	Quecksilber	Hg	1265,82
	J̶	1579,50		H̶g̶	2531,65
Fluor . . .	F	116,90	Silber . . .	Ag	1351,64
	F̶	233,80	Palladium.	Pd	665,90
Kohlenstoff	C	75,00	Rhodium .	R	651,39
Bor	B	136,20	Iridium . .	Ir	1233,50
Kiesel . . .	Si	277,31	Platin . . .	Pt	1233,50
Kalium . .	K	489,92	Osmium .	Os	1244,49
Natrium. .	Na	290,90	Gold . . .	Au	1243,01
Lithium . .	L	80,38	Titan . . .	Ti	303,66
Barium . .	Ba	856,88	Tantal . .	Ta	1153,72
Strontium.	Sr	547,29	Vanadium	V	855,84
Calcium .	Ca	251,94	Wolfram .	W	1183,00
Magnesium	Mg	158,35	Molybdän	Mo	598,52
Aluminium	Al	171,17	Chrom . .	Cr	351,82
	A̶l̶	342,34		C̶r̶	703,64
Beryllium.	G	87,12	Tellur. . .	Te	801,76
	G̶	174,24	Antimon .	Sb	806,45
Yttrium .	Y	402,51		S̶b̶	1612,90
Zirconium	Zr	420,20	Arsenik . .	As	470,04
Thorium .	Th	744,90		A̶s̶	940,08

Das Cer, Lanthan, Didym, Erbium und Terbium sind noch nicht so rein dargestellt und so genau untersucht, dafs ihr Atomgewicht angegeben werden könnte.

Werth der Zahlen, welche das Atomgewicht angeben.

733. Es ist eine sehr wichtige Frage, bis zu welchem Grade die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlenwerthe genau sind. Dieses hängt hauptsächlich bei gleichen Instrumenten und gleicher Geschicklichkeit und Genauigkeit der Beobachter und von den Eigenschaften der Verbindungen und der Methode, die man zur Bestimmung anwenden kann, ab, so dafs die Mittel, durch welche man diese Zahlen gefunden hat, bei den einzelnen Körpern zu erwähnen sind. Um zu zeigen, wie bei einem und demselben Körper gröfsere Genauigkeit durch Verschiedenheit der Methode erreicht werden kann, soll hier nur die Bestimmung des Atomgewichts der Kohle erwähnt werden. Entweder kann man es aus dem spec. Gew. der Kohlensäure ermitteln oder durch Glühen eines kohlensauren Salzes, oder eines Salzes, in welchem die Säure aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, oder indem man Kohle und verschiedene Kohlenwasserstoffarten oxydirt. Bei der Bestimmung des spec. Gew. der Kohlensäure und des Sauerstoffs sind vier Wägungen eines grofsen Ballons nothwendig und gröfsere Mengen Sauerstoff und reiner Kohlensäure müssen bereitet werden, was nicht ohne Schwierigkeit ist. Aufserdem mufs der Ballon, wenn er leer gepumpt worden ist und die Luft auf ihn drückt, seine Form nicht ändern*), sonst wird das spec. Gew. der Gasarten, die schwerer sind als die Luft, wie die Kohlensäure, zu hoch aus-

Genauigkeit der Bestimmungsweisen des Kohlenstoffatoms.

*) Dafs eine Veränderung Statt findet, kann man am besten zeigen, wenn man eine mit einem engen Rohr versehene gröfsere Glaskugel ganz mit Wasser füllt, und den Stand des Wassers im Rohr, wenn man dieses direct mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht hat und wenn die Kugel unter die Glocke der Luftpumpe gestellt worden ist, beobachtet, nachdem man in beiden Fällen durch Auspumpen einen luftleeren Raum hervorgebracht hat. Aus diesen und den andern angeführten Gründen eignet sich die Bestimmung des spec. Gew. der Gasarten wenig zur Bestimmung des Atomgewichts.

fallen. Der Werth dieser Fehler läfst sich nicht genau bestimmen, er kann jedenfalls bis zu 0,010 Grm. steigen. Würde man nun 10 Grm. Sauerstoff angewendet und gefunden haben, dafs sich das spec. Gew. des Sauerstoffs zur Kohlensäure wie 10 : 13,75 verhalte, so würde jedenfalls die erste Decimalstelle des Atomengewichts 75,0 unsicher bleiben; aus früheren mit Sorgfalt nach dieser Methode angestellten Versuchen wurde das Atomgew. zu 76,44, aus neueren zu 75,11 gefunden.

Wendet man kohlensaures Bleioxyd an, so ist es zuerst sehr schwierig, die neutrale Verbindung ganz frei von der basischen zu erhalten und da die neutrale aus kleinen Krystallen besteht, so können diese leicht fremde Beimengungen, besonders Wasser, eingeschlossen enthalten. Nimmt man 16,709 Gramm. und beträgt der Gewichtsverlust 2,750, so ist das Atomgew. der Kohle, da der Sauerstoff des Bleioxyds zu dem der Kohlensäure sich wie 1 : 2 verhält, 75,0. Eine fremde Beimengung von 0,001 Grm. oder eine Unrichtigkeit im Abwägen, welche bei so grofsen Mengen hygroskopischer Körper leicht vorkommen kann, würde schon eine Unrichtigkeit in der ersten Decimale veranlassen und die Zahl, um welche die Zusammensetzung des Bleioxyds von der Wahrheit abweicht, verursacht eine doppelt so grofse Unrichtigkeit im Atomgewicht der Kohle. Bei Bestimmung des Gewichtsverlusts tritt wiederum eine Unsicherheit ein, so dafs, wenn dieser 2,750 beträgt und man daraus das Atomgewicht der Kohle zu 75,0 findet, diese Zahl, vorausgesetzt, dafs das Atomgewicht des Bleioxyds bis zur dritten Decimalstelle genau bestimmt ist, doch noch mit einem Fehler in der ersten Decimale behaftet sein kann. Aus Versuchen, nach dieser Methode angestellt, wurde das Atomgew. der Kohle zu 76,405 gefunden.

Auch bei der Bestimmung des Kohlenstoffatoms durch Glühen von einem Silbersalze, worin Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure oder Essigsäure enthalten ist, ist es sehr schwer, das Salz vollkommen frei von fremden Beimen-

gungen zu erhalten; und wenn auch der Abwägungsfehler in dem Verhältnifs geringeren Einflufs hat, in welchem die darin enthaltene Kohlenstoffmenge gröfser ist als im kohlensauren Salze, so ist dagegen die Bestimmung des Atomgewichts des Silbers dafür von um so gröfserem Einflufs. Das Kohlenstoffatom hat man aus diesen Salzen zu 75,854 gefunden.

Diamant anzuwenden, hat wegen Verbrennung desselben einige Schwierigkeiten in der Ausführung, wodurch die Genauigkeit beeinträchtigt wird, und dann hinterläfst er Asche, die ebenfalls zu bestimmen ist und eine Wägung mehr nothwendig macht, so dafs, da für die übrigen Operationen ein reiner Kohlenwasserstoff dieselben Vortheile gewährt, dieser vorzuziehen ist. Man kann Benzin und Naphtalin anwenden; Naphtalin ist aber vorzuziehen, weil man es leicht in gröfserer Menge vollkommen rein erhalten kann und der Kochpunkt so weit verschieden von dem des Wassers ist, dafs man es vollkommen wasserfrei erhält. Man verbrennt es in dem früher beschriebenen Apparat. Wenn man z. B. 1,6 Grm. davon anwendet, worin 1,5 Kohlenstoff enthalten sind, so kann man auf einer so empfindlichen Wage wägen, dafs das Gewicht bis auf 0,00005 Grm. genau zu bestimmen ist. Das Gewicht des Wassers kann man bis auf 0,00025 Grm. bestimmen und da der Wasserstoff nur $\frac{1}{9}$ davon beträgt, so ist der Fehler gegen die anderen verschwindend. Naphtalin giebt also ein so genaues Resultat wie reiner Kohlenstoff. Das Gewicht der Kohlensäure kann man auf 0,0005 Grm. genau bestimmen; wenn man daher 5,500 Kohlensäure erhält, worin also 4,000 Sauerstoff enthalten sind, so dafs, da die Kohlensäure 2 Atome Sauerstoff enthält, auf 200 Sauerstoff 75,0 Kohlenstoff kommen; so ist diese Bestimmung in der ersten Decimalstelle noch zuverlässig und in der zweiten erst unsicher. Durch Versuche, in der Absicht angestellt, um alle Fehler, wodurch man ein zu niedriges Atomgewicht erhält,

zu vermeiden, gaben nie über 75,2, genaue Versuche sehr nahe 75,0.

Bei den ersten Versuchen fällt auf das Atomgew. der Kohle der ganze Beobachtungsfehler; bei den letzten kann man die geringe Quantität der angewandten Kohle wenigstens 10 Mal genauer bestimmen, als bei den grofsen Mengen, die bei den andern Versuchen angewendet werden müssen, und der Fehler in der Bestimmung der Kohlensäure wird um mehr als $\frac{1}{3}$ bei der der Kohle vermindert.

Zu den genauesten Bestimmungen gehört die des Atomgewichts des Blei's; genaue Versuche geben ein Resultat, welches zwischen 1295,7 und 1293,2 schwankt, so dafs also selbst bei einem Mittel aus mehreren Versuchen die Richtigkeit der ersten Decimalstelle nicht verbürgt werden kann. Ueberhaupt giebt die mittlere Zahl aus Versuchen nur selten eine gröfsere Richtigkeit, wenn diese nicht nach verschiedenen Methoden angestellt sind, bei denen der Fehler auf entgegengesetzte Seiten fällt; so mufste das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach den frühern Bestimmungsmethoden stets zu grofs ausfallen.

Beispiele von Berechnung nach diesen Zahlen.

734. Einige Beispiele von Berechnungen werden den Gebrauch dieser Tabelle am bequemsten zeigen. Schwefelsaures Kali zerlegt salpetersaure Baryterde, indem schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Kali sich bilden. Aus der Tabelle kann man berechnen, wie viel salpetersaure Baryterde man bedarf, um eine bestimmte Menge, z. B. 10 Gramm. schwefelsaures Kali, zu zerlegen, und wie viel salpetersaures Kali und schwefelsaure Baryterde man erhält.

Schwefelsaures Kali	=	Kali	=	489,92 Kalium,
				100,07 Sauerstoff,
		Schwefelsäure	=	201,07 Schwefel,
				300,00 Sauerstoff,
				1091,06.

Salpetersaure Baryterde =	Baryterde =	856,88	Barium,
		100,00	Sauerstoff,
	Salpetersäure =	175,80	Stickstoff,
		500,00	Sauerstoff,
		1632,68.	
Salpetersaures Kali =	Kali =	486,92	Kalium,
		100,00	Sauerstoff,
	Salpetersäure =	175,80	Stickstoff,
		500,00	Sauerstoff,
		1264,72.	
Schwefelsaure Baryterde =	Baryterde =	856,88	Barium,
		100,00	Sauerstoff,
	Schwefelsäure =	201,17	Schwefel,
		300,00	
		1458,05.	

also: 1091,06 : 1832,68 :: 10 Grm. : 14,96 Grm.
1091,06 : 1264,72 :: 10 Grm. : 11,59 Grm.
1191,06 : 1458,05 :: 10 Grm. : 13,36 Grm.

Ist in einer Auflösung schwefelsaures Kali enthalten, so fällt man sie mit einem Barytsalz; aus dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man dann die Menge von Schwefelsäure oder schwefelsaurem Kali. Betrug die schwefelsaure Baryterde z. B. 5 Gramm., so war in der Auflösung 3,74 Gramm. schwefelsaures Kali, worin 1,72 Gramm. Schwefelsäure enthalten ist, denn

1458,05 : 1091,06 :: 5 Grm. : 3,74 Grm. und
1458,05 : 501,17 :: 5 Grm. : 1,72 Grm.

Hat man ein Schwefelmetall mit rauchender Salpetersäure zu einem schwefelsauren Salze oxydirt, und die Auflösung desselben mit einem Barytsalze gefällt, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt den Schwefel des Schwefelmetalls berechnen; betrug das Barytsalz z. B. 5 Grm., so war im Schwefelmetall 0,69 Grm. Schwefel enthalten, denn

1458,05 : 201,17 :: 100 : 13,79.

Bei einigen Verbindungen, welche häufig bei Berechnungen angewandt werden, ist es bequemer, die Zusammensetzung derselben in 100 Th. zu benutzen. So findet man leicht durch Rechnung aus der Tabelle, dafs in 100 Th. schwefelsaurem Baryt 13,79 Th. Schwefel ent-

halten sind; die erhaltene Menge an schwefelsaurem Baryt braucht man daher zur Schwefelbestimmung nur mit 13,79 zu multipliciren und mit 100 zu dividiren.

Die atomistische Theorie.

Theorie, das Gesetz der bestimmten Verhältnisse zu erklären.

735. Dafs die Körper sich nach bestimmten Verhältnissen vereinigen, ist ein Gesetz, welches sich aus den Erscheinungen beweisen läfst; den Grund dieses Gesetzes als eine aus Beobachtungen abgeleitete Thatsache aufzufinden, ist bisher noch nicht gelungen. Nach dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse können wir nur eine Ansicht (Theorie ϑεωρία), eine Hypothese, darüber aufstellen, die atomistische Theorie nämlich. Es mufs diese Hypothese, wie jede andere, je mehr sich die Beobachtungen vermehren, Veränderungen erleiden. Es ist möglich, obgleich höchst unwahrscheinlich, dafs sie durch eine ganz andere ersetzt werden mufs, doch kann die Geschichte der Wissenschaft kaum irgend ein Gesetz und gewifs keine Theorie anführen, welche die Naturforscher zu so vielen Entdeckungen geführt hat, als diese Hypothese; sie hat den Naturforschern nicht allein bei den Entdeckungen von dem Gesetz der bestimmten Verhältnisse, sondern bei vielen Untersuchungen, welche die wichtigsten Resultate gegeben haben, als Führer gedient.

Es ist eine ausgemachte Thatsache, dafs, welche Verbindungen auch hervorgebracht und zersetzt werden mögen, und wie dieses Statt finden mag, von der wägbaren und raumanfüllenden Materie nie etwas verschwindet, und dafs kein bisher als unzerlegt angesehener Körper in einen anderen umgeändert wird. Die einfachste Vorstellung, welche wir uns demnach von einer chemischen Verbindung machen, ist, dafs der Materie eine Kraft eigenthümlich ist, die chemische Verwandtschaftskraft, vermittelst welcher verschiedenartige Materien sich anziehen und an einander legen. Ueber die Art und Weise, wie dieses geschieht, können wir keine Beobachtungen

tungen anstellen, da kein Instrument uns in den Stand setzt, diese verschiedenartigen Materien neben einander liegend zu beobachten; denn die neben einander liegenden Theile derselben sind zu klein, um mit unsern Mikroskopen, mit welchen höchstens noch Körper von $\frac{1}{500000}$ Zoll Durchmesser beobachtet werden können, gesehen zu werden.

Theilbarkeit der Materie.

736. Wenn man ein Pfeifenrohr in Seifenwasser taucht, und durch sehr vorsichtiges Blasen ganz dünne Seifenblasen erzeugt, so spielen diese mit Farben. Aus diesen Farben findet man, dafs die Entfernung der inneren und äufseren Wand der Blase, wo sie am dünnsten ist, ungefähr $\frac{1}{2000000}$ Zoll beträgt; der Durchmesser eines Theilchen Wassers, welches bei einer weiteren Theilung in Sauerstoff und Wasserstoff zerfallen würde, mufs also noch kleiner als $\frac{1}{2000000}$ Zoll sein.

Chemische Verbindungen sind durch das Spalten nicht zu trennen.

737. Welche Mittel wir auch anwenden, so gelingt es nie, einen zusammengesetzten Körper so zu theilen, dafs wir die chemisch mit einander verbundenen Substanzen zu trennen im Stande wären; so sind wir, wie weit wir ein Stückchen kohlensaure Kalkerde auch zerspalten mögen, nicht im Stande, Kohlensäure und Kalkerde von einander zu trennen, sondern wir trennen stets kohlensaure Kalkerde von kohlensaurer Kalkerde, und wir können uns leicht vorstellen, dafs, wenn wir Alles, was zu trennen ist, getrennt haben, wir einzelne Massen von kohlensaurer Kalkerde erhalten würden; diese Theile nennen wir Atome. Der Ausdruck Atom ist für das, was wir damit bezeichnen wollen, nämlich Theilchen, welche durch mechanische Mittel nicht mehr zu trennen sind (ἄτομος unzerschneidbar, von α und τέμνειν schneiden), passend. Schon der Ausdruck Atome von kohlensaurem Kalk zeigt, dafs der Chemiker und Physiker nicht damit das meint, was die älteren Philosophen (vor 1806) darunter verstanden, nämlich unendlich kleine Theile. Es ist gewissermafsen diese Art, die Materie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande sich an ein-

Atome.

zelnen Stellen angehäuft zu denken, nur eine Uebertragung der Erscheinungen, welche wir bei der Vertheilung der Materie im Weltall beobachten, auf das Verhalten der Materie im Kleinen.

Analogie zwischen der Vertheilung der Materie im Grofsen und im Kleinen.

738. In dem Raum, welcher zu unserm Sonnensystem gehört, hat sich die Materie an einzelnen Stellen angesammelt; die Sonne nämlich, die Planeten und ihre Monde sind diese Punkte; damit können wir ein Stückchen Kalkspath vergleichen, wenn wir es so weit zertheilt hätten, bis wir nicht mehr kohlensaure Kalkerde von kohlensaurer Kalkerde, sondern Kohlensäure von der Kalkerde, und Sauerstoff von der Kohle und dem Calcium trennen würden. Die einzelnen Massen des Sauerstoffs, der Kohle und des Calciums haben wir uns dann auf ähnliche Weise zu denken, wie die Punkte, an welchen die Materie sich in unserm Planetensystem angesammelt hat, und die einzelnen Massen von kohlensaurer Kalkerde, welche einen gröfseren Krystall bilden, kann man mit den Gruppen von verschiedenen Sonnensystemen vergleichen. Obgleich dieselben Kräfte, welche die Erscheinungen, die wir bei den Weltkörpern beobachten, auch bei den Erscheinungen, welche die Materie auf unserm Planeten zeigt, thätig sind, so bemerken wir doch aufserdem noch eine grofse Anzahl von Erscheinungen, welche wir entweder besonderen Kräften zuschreiben, die erst anfangen thätig zu werden, wenn die einzelnen Theile der Materie einander sehr genähert sind, oder besonderen Modificationen, welche die allgemeine Anziehungskraft der Materie alsdann erleidet; dahin gehören die chemische Verwandtschaft und die Anziehung auf kleine Entfernungen, wodurch der feste und flüssige Zustand der Körper hervorgebracht wird. Da wir die Theile, woraus wir uns die Körper zusammengesetzt denken, nicht mit unsern Instrumenten wahrnehmen können, so können wir über ihre Gröfse, ihr Gewicht, ihre Gestalt und ihr Verhalten gegen einander nie direct Beobachtungen anstellen, sondern nur mittelbar darauf geführt werden.

739. Das Gesetz der bestimmten Proportionen erklärt man vermittelst dieser Hypothese durch die Annahme, dafs bei den chemischen Verbindungen sich ein Atom mit einem, mit zwei u. s. w., oder im Allgemeinen, dafs sich die Atome in einfachen Verhältnissen verbinden; eine Annahme, welche bei der Voraussetzung von Atomen, bei den Salzen sich aus dem einfachen Verhältnisse des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure als richtig erweisen läfst.

Atomistische Theorie, angewandt auf die chemischen Verbindungen

Da wir die Atome nicht sehen können, so mufs man bei der Bestimmung, wie viel Atome der verschiedenen Substanzen sich unter einander verbinden, von der Annahme ausgehen, welche uns die einfachste Erklärung der Erscheinungen darbietet. Hat man bei einer Verbindung ein gewisses Verhältnifs angenommen, z. B. im Bleioxyd, dafs ein Atom Blei mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist, so kann man alsdann leicht für den gröfsten Theil der chemischen Verbindungen die Atomenverhältnisse angeben.

740. Als Anhaltpunkte dienen nämlich:

Wie bestimmt man die Anzahl der Atome?

1) Die verschiedenen Oxydationsstufen oder überhaupt die Verbindungsstufen. Beim Mangan z. B., mit welchem sich der Sauerstoff so verbindet, dafs dessen Menge sich wie $1 : 1\frac{1}{2} : 2 : 3 : 3\frac{1}{2}$ verhält, gewährt die Annahme, dafs die niedrigste Oxydationsstufe aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff besteht, die einfachste Uebersicht.

2) Aehnliche chemische Eigenschaften bei gleicher Anzahl von Atomen. Die Eigenschaften der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, wovon die erste eine starke, die zweite eine schwache Basis, und die letzte eine starke Säure ist, zeigen, wie von der Anzahl Atome Sauerstoff die chemischen Eigenschaften abhängig sind. Alle Metalloxyde z. B., welche aus einem Atom Metall und einem Atom Sauerstoff bestehen, sind starke Basen;

Verbindungen dagegen aus einem Atom Metall mit drei Atomen Sauerstoff sind starke Säuren.

3) Aus dem Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis folgt die Anzahl der Atome Sauerstoff, welche in der Säure enthalten sind.

4) Die Gleichheit der Krystallform bei gleicher Anzahl und Anordnung von Atomen.

Ich will nun die Oxydationsstufen des Mangans anführen und mit andern Verbindungen zusammenstellen, um diese Angaben zu unterstützen.

Als Beispiel die Oxydationsstufen des Mangans.

741. Das Manganoxydul ist eine starke Basis, hat gleiche Krystallform in seinen Verbindungen mit dem Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, der Kalkerde und Magnesia, und die Kalkerde wiederum mit der Baryterde, Strontianerde und dem Bleioxyd. Nehmen wir im Manganoxydul ein Atom Metall und ein Atom Sauerstoff an, so findet dasselbe Verhältnifs auch in diesen anderen Oxyden Statt, und aus dem Verhältnifs, in welchem der Sauerstoff in den höheren Oxydationsstufen mit dem Mangan verbunden ist, läfst sich die Anzahl der Atome, welche darin enthalten sind, bestimmen.

Im Manganoxyd und Eisenoxyd sind daher auf zwei Atome Metall drei Atome Sauerstoff verbunden, welches, da die Thonerde mit dem Eisenoxyd dieselbe Krystallform hat, auch in dieser der Fall sein mufs.

Das Mangansuperoxyd enthält also auf zwei Atome Sauerstoff ein Atom Metall, wie das Bleisuperoxyd, Bariumsuperoxyd u. s. w.

Die Mangansäure besteht demnach aus einem Atom Metall und drei Atomen Sauerstoff; ihre Salze stimmen mit denen der Schwefelsäure, Selensäure und Chromsäure, sowohl was die Krystallisation, als was die Verhältnisse der Zusammensetzung anbetrifft, überein, und die Anzahl von Atomen in den übrigen Verbindungen des Schwefels, Selens und Chroms kann man daraus bestimmen.

Die Uebermangansäure enthält daher auf zwei Atome Metall sieben Atome Sauerstoff, und ihre Salze haben mit denen der überchlorsauren Salze gleiche Form und gleiches Zusammensetzungsverhältnifs; daraus kann man nun auf die Anzahl von Atomen in den Chlorverbindungen schliefsen. Die Vergleichung der Krystallform sowohl, als das Verhältnifs der Zusammensetzung der neutralen Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorverbindungen, zeigen, dafs in ihnen eine gleiche Anzahl Atome enthalten ist.

Anzahl der Atome in Salzen,

742. Bei zusammengesetzten Verbindungen folgt die Anzahl der Atome aus dem Verhältnisse der Zusammensetzung; ein Atom Metalloxyd ist z. B. in den neutralen schwefelsauren Salzen, deren Basis ein Atom Metall und ein Atom Sauerstoff enthält, mit einem Atom Schwefelsäure, worin drei Atome Sauerstoff enthalten sind, verbunden, und so erklärt man, warum der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 sich verhält. Im Alaun ist ein Atom schwefelsaures Kali mit einem Atom schwefelsaurer Thonerde verbunden; ein Atom Thonerde enthält aber auf zwei Atome Metall drei Atome Sauerstoff, folglich mufs der Sauerstoff der einen Basis sich zum Sauerstoff der andern wie 1 : 3 verhalten.

in den Kohlenwasserstoffarten.

743. Eben so bestimmt man die Anzahl Atome, woraus ein Atom Aether, ein Atom Naphthalin, ein Atom Benzin u. s. w. besteht, aus den neutralen Verbindungen derselben; es verbindet sich 1 Atom Schwefelsäure, Salpetersäure, mit 12 Atomen Kohlenstoff und 12 Atomen Wasserstoff, welche also 1 Atom Benzin ausmachen. In den zusammengesetzten Aetherarten ist 1 Atom Säure mit 1 Atom Sauerstoff, 10 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohlenstoff verbunden, welche also 1 Atom Aether bilden; so besteht 1 Atom Holzäther aus 1 Atom Sauerstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Kohlenstoff, 1 Atom Naphtalin aus 20 Atomen Kohlenstoff und 16 Atomen Wasserstoff.

Atomgewichte.

744. Kennt man die Anzahl Atome, aus welchen eine Verbindung besteht, so kann man leicht das Gewichtsverhältnifs der Atome bestimmen; es ist in der vorhergehenden Tabelle angeführt, zu der nur zu bemerken ist, dafs, wenn eine Sauerstoffverbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, zwei Atome Chlor an die Stelle von einem Atom Sauerstoff treten.

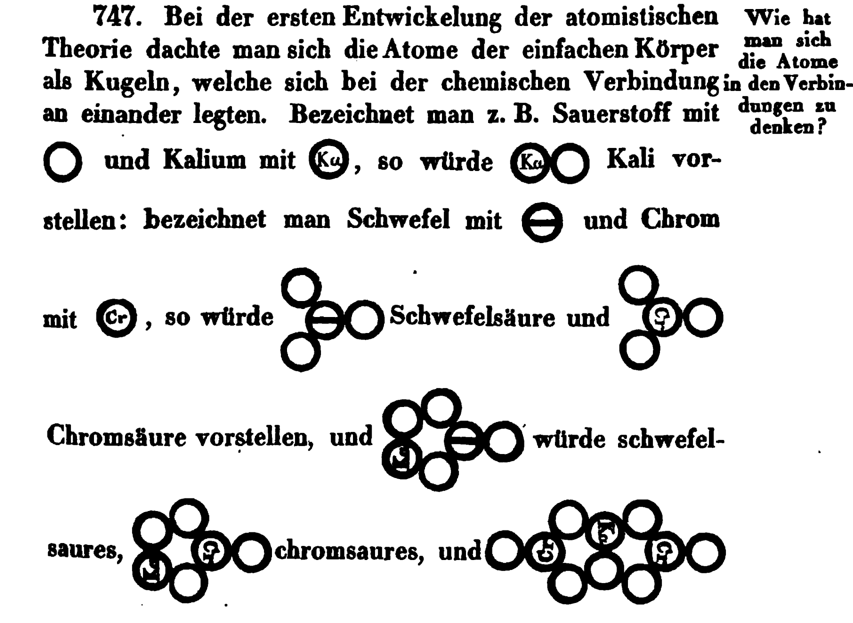
Wie verhält sich die Anzahl der Atome der Gase zum Raum, welchen sie einnehmen?

745. Vergleicht man das Verhältnifs, in welchem sich die Körper dem Maafse nach verbinden, mit der Anzahl von Atomen, welche man darin annimmt, so enthalten die einfachen gasförmigen Körper, wenn sie denselben Raum einnehmen, gleiche Anzahl Atome; nur der Schwefel und wahrscheinlich der Phosphor, das Arsenik und Quecksilber machen davon eine Ausnahme, indem der Schwefel dreimal so viel Atome, der Phosphor und das Arsenik doppelt so viel, und das Quecksilber halb so viel Atome enthält. Geht man von dieser Voraussetzung aus, worauf das Verhältnifs der Verbindungen des Schwefels und die Krystallform derselben nothwendiger Weise führt, so enthält die gasförmige chemische Verbindung zweier gasförmigen Stoffe entweder eben so viel Atome, oder die Hälfte, oder ein Drittel von der Anzahl von Atomen, welche im gleichen Raum in den einfachen gasförmigen Körpern enthalten sind.

Bilden die einfachen Atome Gruppen?

746. Will man annehmen, dafs bei den Gasen in demselben Raum die Anzahl der Atome dieselbe sei, so mufs man, was schon bei zusammengesetzten Gasarten Statt findet, Atome, die aus mehreren einfachen bestehen, annehmen. Wenn das Quecksilbergas aus einfachen Atomen besteht, so mufs man im Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor je 2 Atome zu 1 Atom sich verbunden denken, im Phosphor und Arsenik je 4, im Schwefel je 6 Atome. Verbindet sich $\frac{1}{2}$ M. Chlor mit $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoff, so trennen sich die beiden Atome, und ein einfaches Atom Chlor verbindet sich mit einem einfachen Atom Wasserstoff und bildet 1 Atom Chlorwasserstoff; verbindet sich $\frac{1}{6}$ M. Schwefelgas mit 1 M. Sauerstoffgas zu 1 M. schwef-

lichtsaurem Gas, so verbindet sich von 6 Schwefelatomen je ein Atom mit den beiden mit einander verbundenen Atomen Sauerstoff zu 1 Atom schweflichtsaurem Gase. Wie weit diese Vorstellungsart zweckmäfsig und nothwendig ist, mögen spätere Anwendungen dieser Theorie entscheiden; auf jeden Fall würden wir uns sehr schwer über die Anzahl von Atomen in gasförmigen Substanzen entscheiden können, da jede neue Untersuchung eine andere Annahme nöthig macht. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Zinnobergases, welches darnach in 1 M. desselben $\frac{2}{3}$ M. Quecksilbergas und $\frac{1}{9}$ M. Schwefelgas enthält, macht es nothwendig, dafs wir jedes Quecksilberatom im Quecksilber aus drei zusammengesetzt denken, und folglich die so eben angeführte Anzahl von Atomen im Sauerstoff u. s. w. um's Dreifache vermehren müssen. Diese grofse Complication macht demnach die Annahme, dafs in demselben Raum die Anzahl von Atomen verschieden sein kann, für jetzt sehr wahrscheinlich.



Wie hat man sich die Atome in den Verbindungen zu denken?

747. Bei der ersten Entwickelung der atomistischen Theorie dachte man sich die Atome der einfachen Körper als Kugeln, welche sich bei der chemischen Verbindung an einander legten. Bezeichnet man z. B. Sauerstoff mit ○ und Kalium mit (Ka), so würde (Ka)○ Kali vorstellen: bezeichnet man Schwefel mit ⊖ und Chrom mit (Cr), so würde [Figur] Schwefelsäure und [Figur] Chromsäure vorstellen, und [Figur] würde schwefelsaures, [Figur] chromsaures, und [Figur]

saures chromsaures Kali vorstellen. Liegen die Atome an einander, so versteht es sich von selbst, dafs bei irgend einer Zusammenziehung, z. B. durch Erkalten, die Atome selbst es sind, welche diese Zusammenziehung erleiden, und bei einer chemischen Verbindung, wenn die Verbindung einen engeren Raum einnimmt, als die Substanzen, woraus sie besteht, dafs es die Atome selbst sind, welche sich zusammenziehen.

Diese ältere Vorstellung genügt, um die meisten Erscheinungen zu erklären, und bedarf nur geringerer Modificationen, welche bei der Lehre von der Krystallform der Körper und den Aggregatzuständen aus einander gesetzt werden sollen, damit sie für alle Fälle ausreichend ist; ich will jetzt nur darauf aufmerksam machen, dafs, da wir nicht berechtigt sind, die bisher unzerlegten Substanzen als einfache Elemente anzusehen, wir uns dieselbe Vorstellung von ihnen zu machen haben, wie von den zusammengesetzten. Die uns noch unbekannten Elemente selbst können aus Kugeln bestehen; die zusammengesetzten Körper werden als Verbindungen solcher Kugeln eine andere Form zeigen.

Krystallform gehört den Atomen zu.

748. Da beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, wenn die Materie sich leicht bewegen kann, der feste Körper eine bestimmte Form annimmt, welche bestimmte Spaltungsrichtungen hat, die wir, so weit unsere Instrumente es zulassen, in die kleinsten Theile verfolgen können, so sind wir berechtigt, den Atomen der Substanz selbst die Krystallform beizulegen, und daraus folgt nothwendig der Zusammenhang zwischen der Krystallform der Verbindungen und der Anzahl der darin enthaltenen Atome.

Ausscheidung von Atomen bei Verbindungen.

749. Bei derjenigen Verbindung, aus welcher ein Theil der Atome sich ausscheidet, z. B. beim Sulphobenzid, bei den Amiden, denken wir uns, dafs im erstern Fall 1 Atom Benzin mit 1 Atom Schwefelsäure sich zusammenlegt, und dafs da, wo 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff an einander

liegen, eine Ausscheidung Statt findet, während die andern Atome Wasserstoff und Sauerstoff, welche nicht in unmittelbarer Berührung mit einander stehen, sich nicht verbinden können. Eben so verbindet sich Salpetersäure mit Benzin und Naphtalin; verbindet sich aber noch ein zweites Atom Salpetersäure mit dem Naphtalin, so legt sich dieses, wie wir es uns beim sauren chromsauren Kali vorgestellt haben, auf die entgegengesetzte Seite, und es kann alsdann noch 1 Atom Wasser mehr austreten. Je mehr Atome Salpetersäure, Chlor u. s. w. sich an eine solche Kohlenwasserstoffverbindung anlegen, um so gröfsere Quantitäten Wasserstoff können sich ausscheiden, wie dieses am deutlichsten aus dem Verhalten des Chlors zum Naphtalin hervorgeht. Bei den Amiden tritt sogar der Fall ein, dafs 6 Atome Wasserstoff des Ammoniaks ausgetreten sind, wie bei der Euchronsäure und dem Hydrobenzamid.

Aus dem Austreten der Wasserstoffatome könnte man schliefsen, dafs in der Atomgruppe eines Kohlenwasserstoffs die Kohlenwasserstoffatome nach innen, die Wasserstoffatome dagegen nach aufsen lägen; eben so müfsten auch die Sauerstoffatome bei den Säuren, z. B. der Salpetersäure, nach aufsen und die Atome des Radicals nach innen liegen.

Chemische Formeln.

Chemische Formeln.

750. Um das Verhältnifs, in welchem die Substanzen sich mit einander verbinden, mit einem Blick zu übersehen, gewähren die chemischen Formeln ein sehr schönes Hülfsmittel. Man bezeichnet jeden einfachen Körper mit dem Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens, z. B. Kohle (*Carbo*) mit C; fangen mehrere Namen mit demselben Buchstaben an, so setzt man den nächstfolgenden Vocal oder Consonanten hinzu, z. B. für Kupfer Cu. Diese Zeichen sind für die einfachen Körper in

der Tabelle angeführt. Die Verbindung eines Atoms
einem anderen giebt man mit dem Additionszeichen
z. B. Cu+O bedeutet Kupferoxyd; die mit zwei o
mehreren, indem man die entsprechende Zahl vor d
Buchstaben setzt, z. B. 2Cu+O, Kupferoxydul. Eb
so giebt man die zusammengesetzten Verbindungen
(Cu+O)+(S+3O) würde z. B. schwefelsaures Ku
feroxyd anzeigen. Da aber die Sauerstoffverbindung
sehr häufig vorkommen, so ist es bequemer, statt +
einen Punkt oberhalb der Verbindung zu setzen; $\dot{C}$
bezeichnet demnach schwefelsaures Kupferoxyd. A
demselben Grunde wählt man für den Schwefel ein
geneigten Strich oberhalb des Buchstabens; z. B. $\acute{N}a$
zeigt eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schw
felzinn an, in welchem der Schwefel des ersteren z
Schwefel des letzteren wie 1 : 2 sich verhält. Da häu
Verbindungen von zwei Atomen einer einfachen Substanz
einem von einer anderen vorkommen, so bezeichnet man d
ses bequemer, indem man einen Strich durch den Buchsta
macht; $\dot{\text{H}}$ bedeutet zwei Atome Wasserstoff mit ein
Atom Sauerstoff verbunden. Bei Salzen, Doppelsalz
und Schwefelverbindungen kommt häufig der Fall v
dafs man verschiedene Verbindungsstufen anzugeben h
alsdann bezeichnet man das Verhältnifs mit der entsp
chenden Zahl, welche man neben die Punkte oder Stri
stellt; z. B. $\dot{K}\dddot{C}r^{2}$ bezeichnet das saure chromsaure K
in welchem Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Sä
wie 1 : 6 sich verhält, in welchem also 1 At. Kali, $\dot{K}$, m
2 At. Chromsäure, $2\dddot{C}r$, verbunden ist; $\dot{C}u^{3}\dddot{S}$ das basis
schwefelsaure Kupferoxyd, in welchem der Sauerstoff d
Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 3 : 3 verh
Welche leichte Uebersicht diese Bezeichnungsweise d
bietet, kann man z. B. aus der Formel für die Zusa
mensetzung des Alauns sehen, sie ist $\dot{K}\dddot{S}+\dddot{Al}\dddot{S}^{3}+24$
dieses Zeichen giebt an, dafs die Verbindung ein wasse
haltiges Doppelsalz ist, dafs der Sauerstoff der Säure i

len Salzen zum Sauerstoff der Basis wie 3 : 1 sich
hält, dafs der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der
ern Basis wie 1 : 3 und zum Sauerstoff des Was-
wie 1 : 24, und aufserdem noch, wie viele Atome
einzelnen Verbindungen enthalten. Dieses Beispiel
t zugleich recht deutlich, wie man durch diese For-
sogleich eine leicht aufzufassende und zu überse-
le Vorstellung von der Zusammensetzung chemischer
bindungen erhält, indem man aus der obern Reihe
Verhältnifs der Sauerstoffmengen ersieht und also
einem Blicke die wesentlichsten Verhältnisse über-
n und auffassen kann.

Will man mehrere Atome von einer Säure mit zu-
mengesetztem Radical oder einem Salze oder einer
rn complicirten Verbindung angeben, so schliefst
die Formel dafür in Klammern ein und setzt die
ahl der Atome vor diese, z. B. $\dot{Pb}^3 2(4C6H3O)$,
ür man auch $\dot{Pb}^3 2.4C6H3O$ oder $\dot{Pb}^3 2C^4 H^6 O^3$
eiben kann. Besonders ist dies nothwendig, wenn
bei Substanzen, die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauer-
und Stickstoff enthalten, die Zahlen vor die Buch-
n setzen mufs, um Zersetzungen und Zusammen-
ngen leicht übersichtlich zu machen. Statt die Zu-
mensetzung der Säuren in der Formel anzugeben,
man auch den Anfangsbuchstaben des lateinischen
en der Säuren, also statt 4C6H3O, welche die an
n gebundene Essigsäure ist, $\bar{A}$, und dann kann man
n $Pb^3 \bar{A}^2$.



Register

zum ersten Bande.

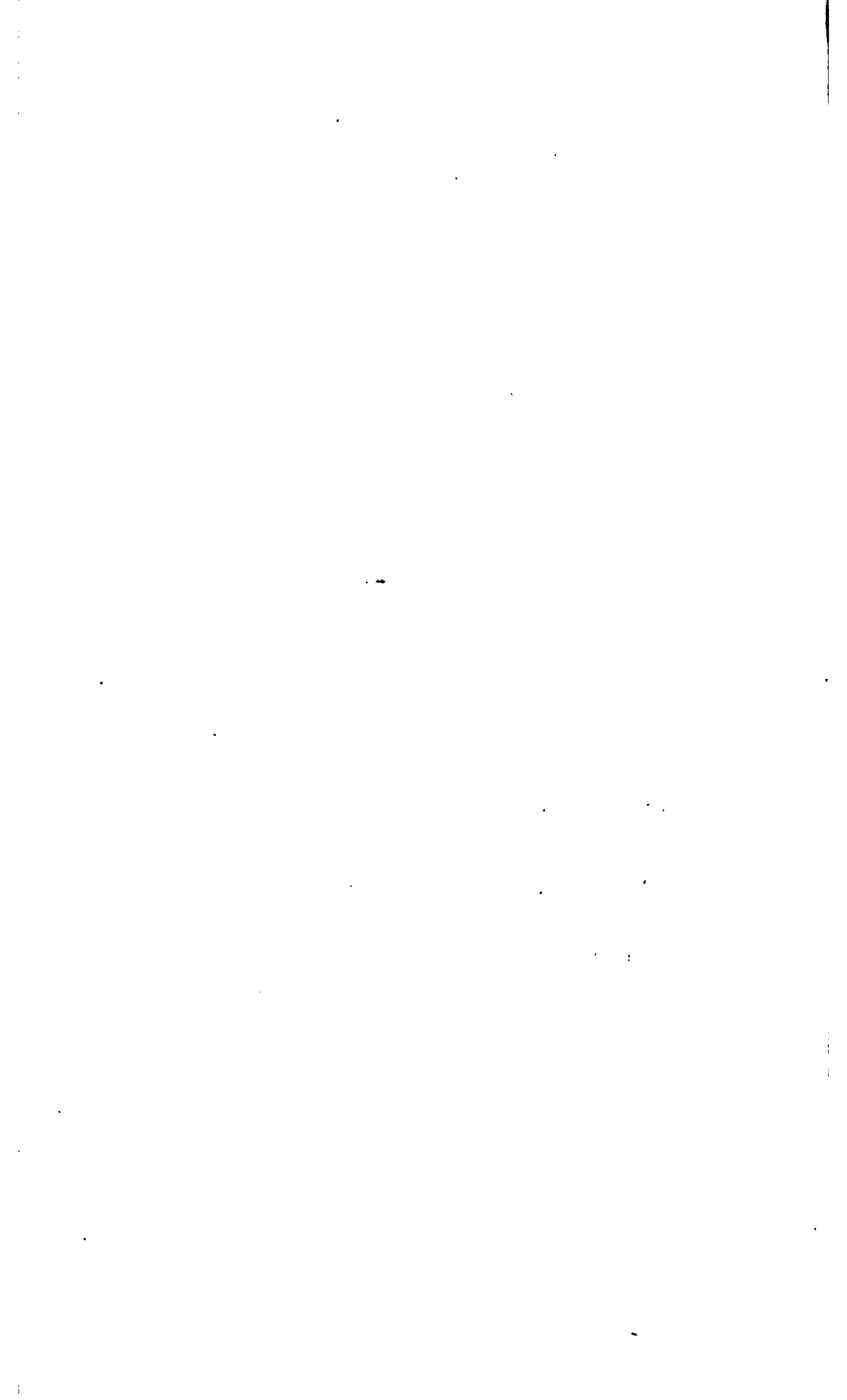
D.

E.

Gedruckt bei den Gebr. Unger.

Druckfehler.

I, 1. S. 17. Z. 4. v. u. lies $\dddot{M}n$ statt $\dddot{M}n$.
— - 49. in der Margin. l. Wasserstoffsuperoxyds st. Wasserstoffs.
— - 83. Z. 8. v. u. l. Schwefel st. Chlor und Chlor st. Schwefel.
— - 104. - 12. v. o. l. Schwefelstickstoff st. Chlorstickstoff.
— - 113. in d. zweiten Margan. l. Kieselmetalle st. Brommetalle.
— - 113. Z. 14. v. u. l. Natrium st. Natron.
— - 140. - 2. v. o. ist hinter man „das eine Ende" einzuschalten.
— - 141. - 13. v. o. l. chlorsaure st. kohlensaure Kali.
— - 155. - 2. v. u. l. 1Cu1O st. 1Ca1O.
— - 156. - 18. v. o. ist vor Salpetersäure „verdünnte" einzuschalten.
— - 167. - 3. v. u. l. — Wasser st. = Wasser.
— - 173. - 11. v. o. ist Oxalobenzid zu streichen.
— - 173. - 13. v. u. l. Chlorbenzins st. Benzins.
— - 190. - 17. v. u. l. Sauerstoff st. Stickstoff.
— - 191. - 3. v. o. l. benzoëschwefels. st. benzoësalpeters.
— - 214. - 14. v. o. ist hinter Theilen „Wasser" einzuschalten.
— - 218. - 5. v. u. l. Sättigen st. Substanzen.
— - 290. - 13. v. o. l. 48 Th. höchst rectificirtem Weingeist vermischt st. 48 Th. Wassers verdünnt.
— - 312. - 8. v. u. ist vor Oel „altem" einzuschalten.
— - 364. - 10. v. u. l. jener st. jeder.
— - 373. in die Margin. ist hinter Zellwand einzuschalten: vermehrt sich.
— - 446. Z. 18. v. o. l. der letztere st. die letzteren.
I, 2. - 104 - 19. v. o. l. $\dot{C}o$ st. $\dot{G}o$.
— - 142. ist die Margin. „bildet sich u. s. w." zu löschen.
— - 240. Z. 6. v. u. ist H^2 hinter Pb + zu löschen.



LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

E. MITSCHERLICH.

ERSTER BAND.

ZWEITE ABTHEILUNG.

DIE SÄUREN.

VIERTE AUFLAGE.

BERLIN, 1843.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.



DIE SÄUREN.

1. Die einfachen Substanzen, welche bisher noch nicht abgehandelt worden sind, besitzen sowohl in isolirtem Zustande als in ihren Verbindungen mehrere gemeinschaftliche Eigenschaften, wodurch sie sich von den früher schon abgehandelten so unterscheiden, dafs, wenn man auch keine scharfe Grenze ziehen kann, man doch für die Darstellung an Klarheit und Uebersicht gewinnt, wenn man die einfachen Substanzen in zwei Abtheilungen eintheilt, in Metalle nämlich und in Metalloïde; die Abtheilung der Metalloïde würde durch die bisher abgehandelten 13 Substanzen gebildet werden. Die Metalloïde verbinden sich unter einander theils zu Säuren, theils zu Basen, theils zu indifferenten Substanzen. Die gröfste Anzahl der Säuren enthält Sauerstoff, welcher entweder mit einer einfachen Substanz (Radical) oder mit einer zusammengesetzten verbunden ist. Aber auch Schwefel, Chlor, Cyan verbinden sich mit Metalloïden, insbesondere mit dem Wasserstoff, welcher alsdann als Radical anzusehen ist, zu Säuren. Sauerstoffsäuren, in welchen das Radical ein Metall ist, giebt es nur einige wenige, während Säuren, die aus einem Metall und Schwefel, Chlor u. s. w. bestehen, häufiger vorkommen; diese Säuren werden bei den Metallen abgehandelt werden. Eine besondere Classe von Säuren sind diejenigen, in welchen eine Säure mit einer andern Substanz so verbunden vorkommt, dafs diese in alle Verbindungen der Säure mit eingeht, ohne auf die Sättigungscapacität derselben Einflufs zu haben. Diese Säuren, so wie überhaupt solche Verbindungen, kann man zusammengesetzte (gepaarte) nennen.

I. Sauerstoffsäuren und Oxyde der Metalloïde.

Verbindung der Metalloïde mit Sauerstoff.

2. Einige Verbindungen der Metalloïde habe ich schon früher erwähnt; ihre Verbindungen mit Sauerstoff will ich jetzt anführen, weil diese in vielen Eigenschaften sich so ähnlich sind, daſs, wenn sie neben einander gestellt werden, viele Erscheinungen unter einem allgemeinen Gesichtspunkte zusammengefaſst werden können. Die Verbindungen der Metalloïde mit dem Sauerstoff vereinigen sich nämlich fast alle mit den Basen, und bilden damit Salze; sie sind also Säuren. Nur Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd, Stickstoffoxydul und Phosphoroxyd scheinen indifferente Körper zu sein; sie sind weder Basen, noch Säuren, stehen aber in so naher Beziehung zu den Säuren derselben Radicale, daſs sie mit denselben abgehandelt werden müssen.

Die in Wasser löslichen Säuren schmecken sauer und ändern die blauen vegetabilischen Farben, z. B. die des Veilchens, in Roth um. Einige in Wasser unlösliche Säuren bringen diese Farbenveränderung noch hervor, ohne sauer zu schmecken; beide Eigenschaften fehlen der Kieselsäure.

3. Die Sauerstoffsäuren zerfallen in zwei Klassen:

Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical,

A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical, in welchen der Sauerstoff mit einem einfachen Körper verbunden ist; dahin gehört z. B. die Schwefelsäure, welche aus Sauerstoff und Schwefel, die Kieselsäure, welche aus Kiesel und Sauerstoff besteht.

mit zusammengesetztem Radical.

B. Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical; dahin gehört z. B. die Essigsäure, in der das Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff, die Cyansäure, in der es aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht.

Ob es Säuren oder überhaupt Substanzen giebt, deren Radical aus drei einfachen Körpern besteht, ist sehr ungewifs. Wahrscheinlich gehören die, in welchen man bisher ein solches Radical angenommen hat, zu den zusammengesetzten.

Organische Säuren.

Die Sauerstoffsäuren mit zusammengesetztem Radical pflegt man auch organische Säuren zu nennen, weil sie entweder durch den organischen Procefs in Thieren oder Pflanzen gebildet, oder durch Zersetzung von chemischen Verbindungen, welche in den Pflanzen oder Thieren vorkommen, dargestellt werden. Mehrere dieser Säuren hat man jedoch in neuerer Zeit aus Substanzen, welche mit der organischen Natur in keinem Zusammenhange stehen, dargestellt, und man darf hoffen, dafs dieses gleichfalls bei den übrigen noch gelingen werde; dieser Name ist daher nicht mehr passend.

Sättigungscapacität der Säuren,

4. Der Sauerstoff verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen (Proportionen) mit dem Radical, z. B. mit dem Schwefel in vier Verhältnissen zu vier verschiedenen Säuren. Ich habe schon früher weitläufig angeführt, dafs die Gewichtsmengen des Sauerstoffs, welche sich mit derselben Quantität des Radicals verbinden, in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehen; bei der schweflichten Säure und Schwefelsäure ist dieses wie 2 : 3. Von diesem Verhältnifs hängt zugleich in den Salzen, welche die Säuren bilden, das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zum Sauerstoff der Säure ab; in den schwefelsauren Salzen ist dieses wie 1 : 3, in den schweflichtsauren Salzen wie 1 : 2. Wie man dieses Verhältnifs für die verschiedenen Säuren ermittelt hat, werde ich bei jeder Säure selbst anführen; die allgemeinen Resultate aber, welche man daraus ziehen kann, habe ich in der Lehre von den bestimmten Proportionen schon zusammengestellt. Die Gewichtsmenge einer Basis, welche sich mit einer bestimmten Menge einer Säure, z. B. mit 100 Gewichtstheilen derselben, verbindet, ist, wie aus dem angeführ-

wovon sie abhängig ist,

ten Verhältnifs folgt, je nachdem die Menge Sauerstoff, welche sie enthält, gröfser oder geringer ist, verschieden. Um daher im Allgemeinen ausdrücken zu können, wie viel von den verschiedenen Basen eine Säure sättigt, giebt man die Gewichtsmenge Sauerstoff an, welche in der Gewichtsmenge der verschiedenen Basen enthalten ist, die 100 Th. der Säure sättigen; diese Gewichtsmenge Sauerstoff nennt man die Sättigungscapacität der Säure. Die Sättigungscapacität der Schwefelsäure ist z. B. 19,96, d. h. 100 Th. Schwefelsäure verbinden sich mit einer solchen Gewichtsmenge einer Basis, dafs der Sauerstoff derselben 19,96 beträgt.

wie man sie angiebt.

Das Wasser ist gegen Säuren eine Basis.

5. Das Wasser verhält sich gegen die stärkeren Säuren, wie eine Basis, und folgt in dieser Hinsicht den so eben angeführten Gesetzen, so dafs in der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält. Einige Verbindungen von Säuren und Wasser krystallisiren, andere zeichnen sich durch ihren Kochpunkt und ihr specifisches Gewicht als eigenthümliche Verbindungen aus; in einigen ist das Wasser ein so wesentlicher Bestandtheil, dafs, wenn man es auszuscheiden versucht, die Säure selbst zerlegt wird. Da man bei der Darstellung der meisten Säuren die Gegenwart des Wassers nicht vermeiden kann, so erhält man sie gewöhnlich mit Wasser verbunden. Die chemische Verbindung des Wassers mit den Säuren nennt man ein Hydrat; löst man diese Verbindungen in mehr Wasser auf, so nennt man eine solche Auflösung eine wäfserige, verdünnte oder diluirte Säure. Da das Wasser eine sehr schwache Basis ist, so vermindert sie die Verwandtschaft der Säuren zu den stärkeren Basen nicht merklich, indem es leicht ausgetrieben wird.

A. Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical.

I. Stickstoff und Sauerstoff.

1. Salpetersäure	= 1 M. Stickstoffgas	+ $2\frac{1}{2}$ M.	Sauerstoffgas.
2. Salpetrichte Säure	= 1 - -	+ $1\frac{1}{2}$ -	-
3. Stickstoffoxyd (2 M.)	= 1 - -	+ 1 -	-
4. Stickstoffoxydul (1 M.)	= 1 - -	+ $\frac{1}{2}$ -	-

1. Salpetersäure.

6. Im Salpeter, dessen Gewinnung ich bei den Salzen des Kali's anführen werde, ist Salpetersäure mit Kali (Kaliumoxyd) verbunden; durch Zerlegung des Salpeters gewinnt man die Salpetersäure, und durch Zersetzung der Salpetersäure die übrigen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff. Die Salpetersäure trennt man vom Kali, indem man eine stärkere Säure, nämlich Schwefelsäure, hinzusetzt und die Salpetersäure abdestillirt. Ohne Wasser scheint die Salpetersäure nicht existiren zu können, wenigstens hat man sie bisher noch nicht wasserfrei dargestellt; doch kann man sie so concentrirt erhalten, dafs sie nur 14 p. C. Wasser enthält, sie hat dann ein specifisches Gewicht von 1,522 und kocht bei 86°. Setzt man zu dieser concentrirten Salpetersäure etwas Wasser hinzu, z. B. zu 100 Th. 20 Th., so geht bei der Destillation dieses Gemenges eine concentrirtere Säure über, als die in der Retorte enthaltene, und der Kochpunkt steigt, je nachdem der Wassergehalt in dem Antheile, welcher in der Retorte zurückbleibt, zunimmt, allmählig bis zu 123°; alsdann geht eine Säure von derselben Stärke über, wie die, welche in der Retorte ist. Diese Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,42, kocht bei 123°, und enthält 40 p. C. Wasser. Setzt man zur concentrirten Salpetersäure so viel Wasser hinzu, dafs der Wassergehalt mehr als 40 p. C. beträgt, so ist der Kochpunkt um so niedriger, je mehr Wasser man zusetzt. Bei der Destillation dieses Gemenges geht zuerst eine sehr verdünnte Säure über; die Säure in der Retorte wird nach und

Erstes Hydrat.

zweites Hydrat der Salpetersäure.

nach concentrirter, bis sie 40 p. C. Wasser enthält, und ihr Kochpunkt bis 123° gestiegen ist. Bei fortgesetzter Destillation verändert sich der Kochpunkt nicht mehr, und die Flüssigkeit in der Retorte, und die, welche übergeht, sind von gleicher Stärke. Aus diesen Versuchen folgt, dafs die Salpetersäure sich in zwei bestimmten Verhältnissen mit dem Wasser verbindet; in der einen Verbindung verhält sich der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5, in der zweiten wie 4 : 5. Diese Verhältnisse sind jedoch abhängig vom Kochpunkt und dieser ist wieder abhängig von der innern Oberfläche der Gefäfse, so dafs er zuweilen bis 134° gesteigert werden kann, welches durch die Kraft, womit die Flüssigkeit an der innern Wand adhärirt, hervorgebracht wird. Durch Platin, besonders in Form von Platinschwamm, erhält man einen niedrigeren und constanteren Kochpunkt; doch kann man auch selbst bei der Anwendung desselben eine Säure erhalten, welche 44 p. C. Wasser enthält und deren Kochpunkt nicht mehr steigt, also fast so viel, dafs der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure wie 1 : 1 sich verhält.

Eigenschaften der Hydrate.

7. Das erste Hydrat der Salpetersäure (von 1,522 specifischem Gewicht) gefriert unter —40°, dem Sonnenlichte ausgesetzt, färbt es sich bald gelb; es wird nämlich dadurch zerlegt, indem sich Sauerstoff entwickelt, und die dadurch gebildete salpetrichte Säure sich mit einem Antheile der Salpetersäure vereinigt. Auch der wiederholten Destillation unterworfen, wird das erste Hydrat auf dieselbe Weise zerlegt. Durch ein weifsglühendes Porcellanrohr geleitet, wird es in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt; glüht das Porcellanrohr dagegen nur schwach, so zerlegt es sich in Sauerstoff und salpetrichte Salpetersäure. Es hat grofse Verwandtschaft zum Wasser, verbindet sich damit unter starker Wärmeentwickelung, und raucht aus diesem Grunde, wenn es in freier Luft verdampft. Das zweite Hydrat (von 1,42 specifischem Gewicht) ist beständiger als das erste, und wird

nicht durch das Sonnenlicht zerlegt. Setzt man zum zweiten Hydrat concentrirte Schwefelsäure hinzu, und destillirt das Gemenge, so geht das erste Hydrat der Salpetersäure über; die Schwefelsäure verbindet sich nämlich mit dem übrigen Wasser, wozu sie eine gröfsere Verwandtschaft als das erste Hydrat der Salpetersäure hat. Die Quantität der Schwefelsäure, welche man zur Salpetersäure setzt, darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschreiten; nimmt man auf 1 Th. Salpetersäure 5 Th. Schwefelsäure, so wird der Salpetersäure auch der letzte Antheil Wasser entzogen, und sie zerlegt sich in salpetrichte Salpetersäure und Sauerstoff.

Zerlegung der Salpetersäure durch Schwefelsäure.

8. Die Verwandtschaft der Salpetersäure zu den Basen ist sehr grofs, und steht in dieser Hinsicht der Schwefelsäure nur etwas nach; ihre Verbindungen sind so wichtig, dafs ich bei vielen Basen die Eigenschaften und Darstellung ihrer salpetersauren Salze besonders anzuführen habe.

Salpetersäure ist eine starke Säure.

9. Die Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff ist in allen Oxydationsstufen desselben nur sehr schwach, so dafs die Salpetersäure durch viele Substanzen zerlegt wird; bei ihrem Kochpunkte durch Kohle und Schwefel, durch Kupfer, Silber, Quecksilber und Blei aber schon bei der gewöhnlichen Temperatur. Glühende Kohle auf rauchende Salpetersäure geworfen, brennt mit Heftigkeit fort. Giefst man in eine kleine Kruke, worin 1 Loth Terpenthinöl sich befindet, $\frac{1}{2}$ Loth Schwefelsäure und 1 Loth Salpetersäure zugleich hinein, so entsteht ein starkes Aufbrausen, und ein dicker Rauch entwickelt sich, welcher mit einer schönen Flamme sich entzündet; diese Säuren giefst man vermittelst kleiner Gefäfse hinein, welche man an lange Stäbe bindet, um sich vor den herumspritzenden Säuren zu schützen.

Stickstoff und Sauerstoff sind nur durch schwache Verwandtschaft darin verbunden.

10. Sehr viele salpetersaure Salze, z. B. salpetersaures Kupferoxyd oder salpetersaures Eisenoxyd, sind im ersten Hydrat unlöslich; dieses ist der Grund, wefswegen diese Metalle die concentrirte Salpetersäure nicht

Zerlegung der Salpetersäure.

zerlegen; denn wenn man so viel Wasser hinzusetzt, dafs die salpetersauren Salze gelöst werden können, so findet die Zerlegung augenblicklich statt. Viele organische Substanzen werden von concentrirter Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser, von verdünnter Salpetersäure in Oxalsäure und Kohlensäure umgeändert, indem die Säure Sauerstoff an sie abgiebt. Mehrere thierische Substanzen werden durch Salpetersäure gelb gefärbt; man wendet sie aus diesem Grunde an, um wollene Zeuge gelb zu bedrucken. Nur in wenigen Fällen, und nur von Substanzen, welche grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, z. B. vom heifsen Eisen, vom heifsen Zink, wird der Sauerstoff vollständig der Salpetersäure entzogen. Die meisten Substanzen, z. B. Kupfer, Quecksilber, entziehen ihr $\frac{3}{5}$ desselben, so dafs Stickstoffoxyd gebildet wird, welches als Gas entweicht; nur verdünnte Salpetersäure wird durch Zink und Eisen so zerlegt, dafs sie $\frac{4}{5}$ ihres Sauerftoffs abgiebt und Stickstoffoxydul sich bildet.

Theorie der Salpetersäure-darstellung,

11. Die Gewinnung der Salpetersäure aus dem Salpeter durch die Schwefelsäure beruht auf der gröfseren Verwandtschaft des Kali's zur Schwefelsäure. Mit einigen Basen, z. B. mit Kalkerde, Baryterde und Magnesia, verbindet sich die Schwefelsäure nur in einem Verhältnisse, mit dem Kali dagegen und dem Natron in mehreren. Für die Darstellung der Salpetersäure ist die neutrale Verbindung und die saure, in welcher das Kali mit doppelt so viel Schwefelsäure verbunden ist, als in der neutralen, von Interesse. In der neutralen Verbindung verhält sich der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Schwefelsäure wie 1 : 3, in der sauren wie 1 : 6. Die neutrale enthält kein Wasser, die saure dagegen so viel, dafs der Sauerstoff des Wassers sich zum Sauerstoff des Kali's wie 1 : 1 verhält; sie verliert dieses Wasser noch nicht bei einer Temperatur von 200°. Setzt man zum Salpeter, in welchem der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Salpetersäure sich wie 1 : 5 verhält, so viel

wenn saures schwefelsaures Kali,

concentrirte Schwefelsäure hinzu, dafs die saure Verbindung entsteht, so wird die Salpetersäure vollständig ausgeschieden und erhält die Hälfte des Wassers der Schwefelsäure, worin 18,5 p. C. Wasser enthalten ist, oder so viel, dafs der Sauerstoff des Wassers zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält. Der Sauerstoff des Wassers, welches an die Salpetersäure abgegeben wird, verhält sich also zum Sauerstoff der Salpetersäure wie 1:5; das erste Hydrat wird folglich gebildet, und es bedarf einer blofsen Destillation der Salpetersäure, um sie vom sauren schwefelsauren Kali zu trennen. Da die Salpetersäure saures schwefelsaures Kali aufgelöst enthält, so mufs man eine Temperatur von 130 bis 132° anwenden, um die Säure, welche für sich bei 86° kocht, vollständig abzudestilliren. Für die Darstellung der Salpetersäure in Apotheken und chemischen Laboratorien ist das angeführte Verhältnifs der Schwefelsäure zum Salpeter am zweckmäfsigsten; man gewinnt an Zeit, an Brennmaterial, und hat eine viel bequemere Operation, als wenn man weniger Schwefelsäure nimmt. Nach diesem Verhältnifs mufs man auf 100 Th. Salpeter, dem Gewichte nach, 97 Th. Schwefelsäure nehmen, und erhält 62,29 concentrirte Salpetersäure.

			d. Sst.					deren Sauerstoff
100 Salpeter	46,61	Kali, d. Sst.	7,9	=	134,611 s schfs. Kali	79	Schwfls.	47,3
	53,39	Salpts. -	39,5			46,61	Kali	7,9
						8,9	Wasser	7,9
Schwfls. 96,8	79,1	Schwfls. -	47,3		62,29 conc. Salpeters.	53,39	Salpts.	39,5
	17,7	Wasser -	15,75			8,9	Wasser	7,9

wenn neutrales schwefelsaures Kali gebildet wird.

12. Setzt man nur so viel Schwefelsäure zum Salpeter hinzu, als hinreichend ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, so wird die Operation viel verwickelter; man kann nämlich von einer Auflösung von saurem schwefelsauren Kali und Salpeter das Wasser abdestilliren, und die Temperatur des Gemenges bis 200° steigern, ohne dafs Salpetersäure ausgetrieben wird. Erst jenseits dieser Temperatur wird der Salpeter zerlegt, un-

gefähr bei derselben Temperatur, bei welcher das saure schwefelsaure Kali sich zersetzt. Erhitzt, giebt dieses zuerst eine Salpetersäure, deren Wassergehalt gröfser als der der gewöhnlichen Salpetersäure ist; dieser nimmt aber nach und nach ab, so dafs die letzte Quantität Salpetersäure weniger davon enthält. Wenn also saures schwefelsaures Kali und Salpeter auf einander einzuwirken anfangen, so erhält die Salpetersäure zwar noch so viel Wasser, um das erste Hydrat zu bilden, sie wird aber schon durch die hohe Temperatur theilweise zerlegt, indem sich salpetrichte Säure, Sauerstoffgas und eine wasserhaltige Salpetersäure, die beständiger als das erste Hydrat ist, bilden. Gegen das Ende der Operation, wenn die Temperatur bis zur Rothglühhitze gestiegen ist, und die Salpetersäure nicht mehr so viel Wasser von der Schwefelsäure erhält, um das erste Hydrat zu bilden, wird sie fast ganz zerlegt. Die salpetrichte Säure verbindet sich mit einem Antheile Salpetersäure zur salpetrichten Salpetersäure, auf die ich gleich nachher weitläufiger zurückkommen werde, und löst sich in der übergegangenen Salpetersäure auf; der Sauerstoff entweicht theils, theils verbindet er sich in der Vorlage mit der salpetrichten Säure wieder zu Salpetersäure.

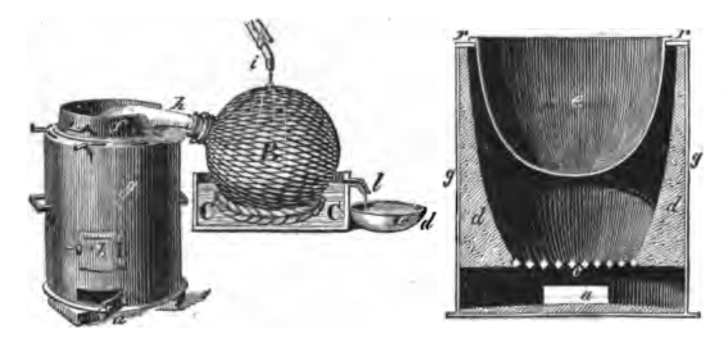
Darstellung der Salpetersäure im Kleinen,

13. Aus diesen Versuchen folgt, dafs, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzusetzt, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden, in dem Gemenge saures schwefelsaures Kali, das erste Hydrat der Salpetersäure und die Hälfte des Salpeters unzersetzt enthalten sind. Bei der Destillation dieses Gemenges geht die Hälfte der Salpetersäure bei einer Temperatur von ungefähr 132° als erstes Hydrat über; ist diese überdestillirt, so wirken nachher saures schwefelsaures Kali und Salpeter auf einander. Will man diese Erscheinungen genau beobachten, so wendet man zur Destillation der Salpetersäure einen ähnlichen Apparat an, wie ich ihn zur Darstellung des Sauerstoffs aus dem Quecksilberoxyde angeführt habe, nur mufs man die Retorte in einer Schaale

mit Sand ganz langsam erwärmen; sobald rothe Dämpfe, nachdem die Hälfte der Salpetersäure übergegangen ist, sich zu entwickeln anfangen, so steigen Blasen von Sauerstoffgas in dem Cylinder in die Höhe, deren Entwickelung bis an das Ende der Operation zunimmt.

in gröfseren Mengen in chemischen Laboratorien und Apotheken,

14. Zur Darstellung der Salpetersäure in Apotheken und chemischen Laboratorien wendet man eine grofse Retorte an, welche von einem Gemenge aus 30 Pfund Salpeter und 29 Pfund Schwefelsäure ungefähr bis zur Hälfte gefüllt wird. Die Retorte wird in eine Sandkapelle *e* gestellt, welche entweder in einem tragbaren Ofen *g g* oder in einem eingemauerten sich befindet. Diese Kapelle mufs aus dem Ofen herausgenommen werden können, und daher oben mit einem Paar Haken versehen sein, wo die umgebogenen Enden einer grofsen Tiegelzange hineinpassen, damit, wenn die Retorte springt, man sie sogleich aus dem Feuer herausnehmen und aus dem

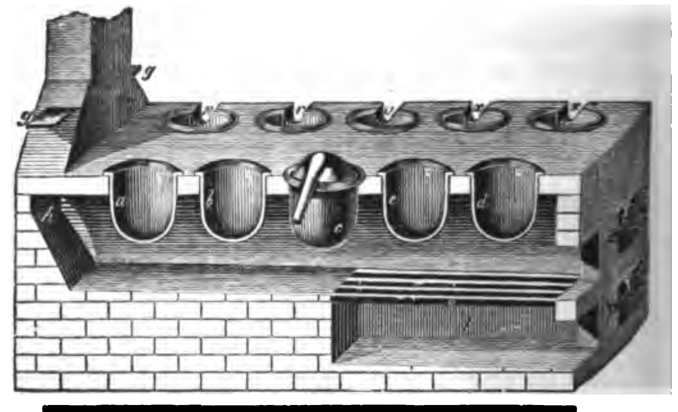


Laboratorium entfernen kann. An die Retorte legt man eine Vorlage, welche man so grofs als möglich wählt, die aber nur einen sehr kurzen Hals haben darf, so dafs der Hals der Retorte recht weit in die Vorlage hineingeht, und jeder überdestillirte heifse Tropfen in die schon übergegangene Flüssigkeit fällt. Die Vorlage umgiebt man mit einem Fischernetze, welches man am Halse der Vorlage zusammenbindet, damit es recht dicht anschliefst. Auf dieses Netz läfst man aus einem Wasserbehälter, welcher ganz

so eingerichtet ist, wie der, den ich schon früher (p. 240 §. 277) erwähnt habe, aber nur nach einem gröfseren Maafsstabe ausgeführt ist, Wasser herunterfliefsen, dessen Strom man durch den Hahn regulirt. Das Netz bietet den grofsen Vortheil dar, dafs, indem alle Maschen sich mit Wasser füllen, über die ganze Vorlage fortdauernd frisches und kaltes Wasser langsam herüberfliefst.

in Fabriken.

15. In chemischen Fabriken wendet man zur Destillation der Salpetersäure Galeerenöfen an. In einem solchen Ofen liegen zwei Feuerungen neben einander, welche nur durch eine dünne Zwischenwand von einander getrennt sind und einen gemeinschaftlichen Schornstein haben; durch jede Feuerung werden mehrere Kapellen, gewöhnlich fünf, geheizt. Der Feuerraum bildet



einen gewölbten Kanal von 2 Fufs Höhe; hinten ist diese Höhe etwas geringer. Auf den Rost wird das Brennmaterial gelegt, welches man mehr oder weniger nach hinten schieben kann, um alle fünf Retorten gleichmäfsig zu erhitzen; aufserdem regulirt man den Zug durch den Schieber *g*. In dem Gewölbe des Feuerraums sind fünf Oeffnungen, auf deren oberem Rand eiserne Ringe (Brillen) befestigt sind, um die Kapellen hineinstellen und herausnehmen zu können, wie der Gang der Operation

fordert. In den Fabriken findet man es zu umständ- die Vorlagen durch eine besondere Vorrichtung kalt lten; man wählt sie daher so grofs als möglich, da- ie Abkühlung durch die Luft geschehen kann.

16. Der Salpeter wird, ehe man ihn anwendet, wie beim Salpeter selbst anführen werde, gereinigt. Er it zwar kein chemisch gebundenes, aber doch me- sch eingeschlossenes Wasser, welches bis zu 2 p. C. n kann; gewöhnlich enthält er auch etwas Koch- Die Schwefelsäure wendet man so an, wie man n Handel erhält; sie enthält gleichfalls etwas mehr 8,5 p. C. Wasser, welches eine Proportion beträgt, außerdem noch einige andere fremde Bestandtheile, s, wenn man auf 30 Pfund Salpeter 29 Pfund Schwe- ure nimmt, man saures schwefelsaures Kali und das Hydrat der Salpetersäure mit etwas überflüssigem ser erhält. Wendet man dies Verhältnifs an, so gleich im Beginn fast alle Salzsäure, welche durch zung des dem Salpeter beigemengten Kochsalzes t wird, zerlegt, indem Chlor entweicht, und nur ste Antheil der übergehenden Salpetersäure ist et- lzsäurehaltig, das übrige aber vollkommen frei da- Um jenen von ihr zu reinigen, braucht man ihn lange der Destillation zu unterwerfen, bis kein sich mehr entwickelt, dies ist der Fall, wenn ohn- r der zehnte Theil abdestillirt ist. Am wenigsten ert man von der Salpetersäure, wenn man sie von 1,4 Gew. zu erhalten sucht, und das dazu nöthige Wasser e Vorlage giefst; auf 30 Pfund Salpeter mufs man als- 12 Pfund Wasser anwenden. Die Salpetersäure, he man auf diese Weise erhält, ist klar und farblos, vollkommen rein.

Die anzuwendenden Mengen.

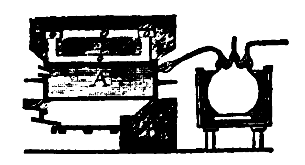
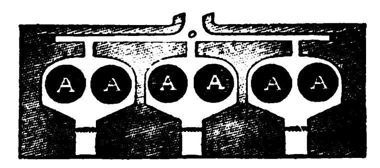
17. In die Retorte schüttet man zuerst den Sal- ; dann giefst man die Schwefelsäure vermittelst eines n Trichters hinein, so dafs keine Spur davon den verunreinigen kann. Wenn das Gemenge anfängt n zu werden, so legt man zuerst eine leere Vorlage

Die Destillation.

vor; es bilden sich nämlich rothe Dämpfe, theils dadurch, dafs Staub oder andere Unreinigkeiten organischer Natur sich bei dem Salpeter finden, welche etwas Salpetersäure zerlegen, theils wird das Kochsalz, womit der Salpeter verunreinigt ist, zerlegt, Chlorwasserstoffsäure wird gebildet, und diese wirkt auf die Salpetersäure so, dafs dadurch Wasser, Chlor und Stickstoffoxyd, wovon das letztere sich mit dem Sauerstoff der Luft in der Vorlage und Retorte verbindet, entstehen; hauptsächlich aber ist eine Zersetzung einer kleinen Quantität Salpetersäure, die durch die grofse Menge der zugesetzten Schwefelsäure, welche im Anfange nicht sogleich mit der ganzen Menge Salpeter in Berührung kommt, Ursache dieser rothen Dämpfe. Wenn diese rothen Dämpfe vollkommen verschwunden sind, so nimmt man die Vorlage weg, und legt die andere, worin sich das Wasser befindet, vor. Die Masse in der Retorte bläht sich im Beginn auf, wenn die so eben angeführten Zersetzungen erfolgen; man mufs daher sehr vorsichtig anfeuern, damit sie nicht übersteige. Nachher fällt sie wieder zusammen, bildet eine breiartige Masse, schmilzt aber nie zu einer vollkommenen Flüssigkeit. Hat man die Schwefelsäure mit einem Drittel Wasser verdünnt, so tritt, wenn die Operation etwas mehr als zur Hälfte vollendet ist, eine plötzliche Krystallisation des sauren schwefelsauren Kali's ein, wodurch so viel Wärme entwickelt wird, dafs ein stürmisches Kochen entsteht, welches, wenn man in dieser Zeit nicht vorsichtig feuert, ein Zersprengen der Retorte veranlassen kann. Zeigen sich am Ende der Operation rothe Dämpfe, so kann man sie als beendigt ansehen; denn man gewinnt nur noch sehr wenig Salpetersäure, wenn man die Operation bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Kali's fortsetzt. Die rothen Dämpfe entstehen wahrscheinlich dadurch, dafs an einigen Stellen die Retorte eine Temperatur erhält, bei welcher etwas Salpetersäure zerlegt wird. Die ganze Operation dauert ungefähr 24 Stunden.

18. Statt der Glasretorten wendet man, wenn sehr grofse Mengen Salpetersäure dargestellt werden, eiserne Cylinder an. In einem Ofen bringt man mehrere Feuerungen neben einander an, und über jeden Rost mauert man zwei Cylinder *A* so ein, dafs sie rund herum von

Anwendung eiserner Cylinder.

der Flamme umspielt werden. Häufig wendet man statt zwei nur einen grofsen Cylinder von 6 Fufs Länge und $2\frac{1}{2}$ Fufs Durchmesser an. Inwendig mauert man sie mit einer Schicht Steine von etwa 2 Zoll Dicke aus. Den Salpeter füllt man in die Cylinder ein, verschliefst diese mit einem Deckel, welchen man dicht anpafst, oder, was noch besser ist, wie bei den Retorten bei der Gasdarstellung, mit einer Schraube anprefst, und verkittet sie vollkommen luftdicht. Durch eine Oeffnung, welche man nachher wieder verstopft, giefst man die nöthige Schwefelsäure hinein. Der andere Deckel des Cylinders ist gleichfalls mit einer Oeffnung versehen, worin ein Rohr von Steingut mit Kitt befestigt wird, dessen anderes Ende in ein grofses rundes Gefäfs von Steingut geht. Dieses Gefäfs hat drei Oeffnungen; in die eine dieser Oeffnungen wird das Rohr eingekittet, in die andere ein Rohr, welches mit einem ähnlichen grofsen Gefäfse in Verbindung steht, worin die Säure, die im ersten Gefäfse nicht hinreichend erkaltet wurde, verdichtet wird. Gewöhnlich pflegt man 8—10 solche Gefäfse von Steingut, das eine mit dem andern, auf diese Weise zu verbinden. Vor dem Ofen steht ein langer, vierkantiger Kasten, welcher mit Wasser gefüllt wird; in diesen stellt man das erste der Gefäfse. An dem einen Ende fliefst aus diesem Kasten das warm gewordene Wasser ab, indem an dem anderen Ende kaltes hineinströmt.

19. Vor einigen Jahren war das salpetersaure Natron

Darstellung

aus salpetersaurem Natron.

sehr viel wohlfeiler als der Salpeter; da aufserdem das salpetersaure Natron 63,40 p. C. Salpetersäure, und der Salpeter nur 53,44 p. C. enthält, so stellte man damals allgemein die Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron vortheilhafter als aus dem Salpeter dar. Die Theorie der Darstellung derselben aus dem Natronsalze ist ganz dieselbe, wie die aus dem Kalisalze; setzt man nur so viel Schwefelsäure zum salpetersauren Natron hinzu, als zur Bildung von neutralem schwefelsaures Natron nothwendig ist, nämlich auf 1067,933 Th. salpetersaures Natron 613,645 Th. Schwefelsäure, oder auf 100 Th. 57,5 Th., so hat man nicht nothwendig, um so viel als möglich das Salz zu zersetzen, die Temperatur so hoch zu steigern, wie beim salpetersauren Kali. Am leichtesten gewinnt man die Salpetersäure daraus, wenn man 2 Atome Schwefelsäure nimmt, nämlich auf 100 Th. salpetersaures Natron 115 Th. Schwefelsäure und aufserdem noch 29 Th. Wasser. Bei der Destillation findet alsdann erst gegen das Ende derselben ein Steigen statt, das saure schwefelsaure Natron verbindet sich nämlich mit 3 Atomen Wasser, so dafs zuerst eine sehr concentrirte Salpetersäure übergeht und gegen das Ende eine Säure, die durch das Krystallwasser des Salzes verdünnt ist. Da jetzt aber der Preis des salpetersauren Natrons zu dem des Salpeters sich wie 14 : 16 verhält, der Salpeter viel reiner ist und das schwefelsaure Kali, welches von den Alaunfabrikanten jetzt sehr gesucht wird, einen viel höheren Werth hat als das schwefelsaure Natron, so hat man die Darstellung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron jetzt wieder aufgegeben.

Verunreinigung der Salpetersäure.

20. Die Salpetersäure enthält häufig Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure; jene giebt mit salpetersaurem Baryt, diese mit salpetersaurem Silber einen unlöslichen Niederschlag. Will man eine solche Säure vollkommen reinigen, so mufs man dazu von diesen beiden Salzen so viel hinzusetzen, bis keine Fällung mehr entsteht, und den Niederschlag sich absetzen lassen, alsdann die Säure

davon

davon abgiefsen und noch einmal destilliren. Durch einen Zusatz von Bleioxyd zu der unreinen Säure entsteht gleichfalls schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei. Man erhält die Säure gleichfalls rein, wenn man sie durch Abgiefsen von dem entstandenen Niederschlage trennt und destillirt; denn weder schwefelsaures Bleioxyd, noch Chlorblei, welche in der Säure aufgelöst bleiben, verflüchtigen sich mit der Säure, noch erleiden sie dadurch eine Veränderung. Das erste Hydrat enthält in der Regel salpetrichte Salpetersäure; selbst wenn man es mit vielem Wasser verdünnt, enthält die Auflösung noch salpetrichte Säure, was man leicht durch eine Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser erkennen kann. Die salpetrichte Säure zersetzt nämlich das Schwefelwasserstoff sogleich, indem Schwefel unter starker Trübung der Flüssigkeit sich ausscheidet, während die Salpetersäure nicht darauf einwirkt. Indem man die Säure eine Zeitlang kocht, kann man die salpetrichte Säure leicht entfernen.

Anwendung der Salpetersäure.

21. Die Salpetersäure wird hauptsächlich zum Auflösen von Metallen verwendet. So benutzt sie der Kupferstecher zum Aetzen, der Probirer, um Gold von Silber zu scheiden, da sie das Silber auflöst, das Gold aber nicht verändert. Wegen dieser Anwendung hat man sie auch Scheidewasser genannt; je nach der Concentration unterscheidet man einfaches oder doppeltes Scheidewasser.

2. Salpetrichte Säure.

Darstellung der salpetrichten Säure.

22. Die salpetrichte Säure erhält man rein nur sehr schwer, am besten, indem man zur salpetrichten Salpetersäure, die man sehr stark erkaltet, allmählig so viel Wasser hinzusetzt, als die Salpetersäure bedarf, um das zweite Hydrat zu bilden. Die Flüssigkeit trennt sich alsdann in zwei Schichten, die untere, welche aus salpetrichter Säure besteht, ist dunkelblaugrün gefärbt, dünnflüssig und so flüchtig, dafs man sie nicht aus dem Gefäfse herausnehmen kann; die obere ist grasgrün und eine Auflösung von salpetrichter Säure im zweiten Hydrat.

Destillirt man diese Flüssigkeit, so erhält man die s
petrichte Säure rein. Die reine Säure ist indigblau. U
terwirft man sie der Destillation, so entwickelt sich Sti
stoffoxydgas, indem salpetrichte Salpetersäure sich bil
und ein Theil salpetrichte Säure geht unverändert üb
Das Kochen derselben beginnt unter 0° und steigt a
mählig bis zu +28°. In Wasser von 0° ist sie in ni
unbedeutender Menge löslich; die Auflösung besitzt e
schwach bläuliche Farbe und entwickelt bei geringer E
wärmung grofse Mengen von Stickstoffoxydgas.

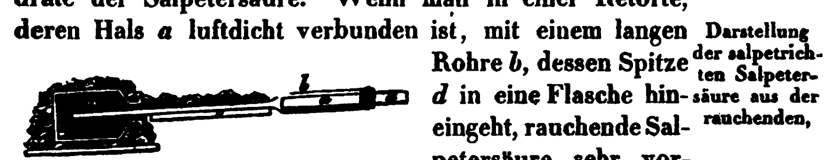
Wasserfreie salpetrichte Säure.

23. Läfst man Sauerstoffgas aus einem Gasbe
ter und Stickstoffoxyd aus einem anderen in ei
solchen Verhältnisse, dafs auf 4 M. Stickstoffoxyd 1
Sauerstoff kommt, in ein langes und enges Rohr hin
treten, dessen anderes Ende in eine kleine Flasche h
eingeht, so erhält man, wenn man das Rohr und die F
sche vermittelst Chlorcalcium und Schnee bis —20° e
kaltet, eine Flüssigkeit, welche so flüchtig ist, dafs m
sie nur in einem zugeblasenen Gefäfse aufbewahren ka
bei der gewöhnlichen Temperatur ist sie grün gefä
was darauf führt, dafs sie aufser salpetrichter Säure, sal
trichte Salpetersäure enthält; bei —20° farblos. Mit Wa
in Berührung gebracht, wird diese Flüssigkeit augenblick
in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt; 3 Th. der
ben zerlegen sich so, wie ich gleich unten anführen we
dafs 2 Th. Stickstoffoxyd bilden, indem sie Sauerstoff an d
dritten, welcher in Salpetersäure umgeändert wird, a
geben. Auch bei der Einwirkung verschiedener Su
stanzen, die sich auf Kosten der Salpetersäure oxydir
bildet sich bei einer gewissen Concentration derselb
salpetrichte Säure. Läfst man Metalle, z. B. Kupf
oder organische Substanzen, z. B. Stärke, auf Salpet
säure einwirken, so bildet sich wahrscheinlich da, wo d
Salpetersäure in Berührung mit diesen Körpern ist, Sti
stoffoxyd, welches, wenn die Salpetersäure sehr conc
trirt war, einen Theil Salpetersäure zersetzt, indem si
salpetrichte Säure bildet, welche mit Salpetersäure zu

Destillation der Salpetersäure, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, als nöthig ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Die Retorte und Vorlage füllen sich in der zweiten Hälfte der Operation mit rothen Dämpfen, Sauerstoff entweicht, und die salpetrichte Salpetersäure wird von der schon übergegangenen Salpetersäure vollständig absorbirt. Die rothe Flüssigkeit, welche man so erhält, ist unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure bekannt; sie besteht aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrate der Salpetersäure. Wenn man in einer Retorte, deren Hals *a* luftdicht verbunden ist, mit einem langen Rohre *b*, dessen Spitze *d* in eine Flasche hineingeht, rauchende Salpetersäure sehr vorsichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten, welche, wenn man sie mit einander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegen einander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetrichte Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt; die schwerere ist eine concentrirte Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure, welches davon nicht mehr als ungefähr die Hälfte dem Gewichte nach aufzulösen im Stande ist.

Die rauchende Salpetersäure.

Darstellung der salpetrichten Salpetersäure aus der rauchenden,



Man erhält die salpetrichte Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein und in großer Menge, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches man vorher durch Erhitzen von allem mechanisch eingeschlossenen Wasser vollständig befreit hat, in einer Retorte bei einer erhöhten Temperatur zerlegt, und die sich entwickelnde salpetrichte Salpetersäure auf dieselbe Weise, welche ich so eben angeführt habe, erkältet.

aus dem salpetersauren Bleioxyd,

26. Die salpetrichte Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht, und kocht bei

Eigenschaften derselben.

det sich auf diese Weise in großer Menge am Ende der salpetrichtsaure Kali, das salpetrichtsaure Manganoxydul, die salpetrichtsaure Magnesia und die salpetrichtsaure Kalkerde sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfließen an der Luft. Das salpetrichtsaure Kali verbindet sich mit den meisten salpetrichtsauren Salzen zu Doppelsalzen. Löst man das Silbersalz in heißem concentrirten wässerigen Ammoniak auf, so erhält man beim Erkalten große Krystalle von salpetrichtsaurem Silberoxyd-Ammoniak. Das salpetrichtsaure Bleioxyd kann man auch erhalten, wenn man salpetersaures Bleioxyd mit metallischem Blei digerirt; die Salpetersäure giebt Sauerstoff an das Blei ab, und es entsteht ein salpetrichtsaures Bleioxyd mit Ueberschuß von Bleioxyd. Die salpetrichtsauren Salze der Erden und Alkalien verändern die rothe Farbe der Pflanzen in eine blaue. Setzt man zu den Auflösungen der salpetrichtsauren Salze eine Säure, z. B. Schwefelsäure oder Essigsäure hinzu, so wird die salpetrichte Säure ausgeschieden, welche, wie ich schon von der tropfbar-flüssigen angeführt habe, in Stickstoffoxyd, welches entweicht, und in Salpetersäure, welche in der Auflösung zurückbleibt, sich zerlegt; die Kohlensäure zerlegt die salpetrichtsauren Salze nicht. — Die salpetrichtsauren Salze sind hauptsächlich der salpetrichten Säure wegen, welche sie enthalten, interessant; ich habe daher hier gleich das Wichtigste davon angeführt, und werde späterhin, bei den einzelnen Basen, nicht wieder darauf zurückkommen.

salpetrichtsaures Silberoxyd-Ammoniak.

Die salpetrichte Salpetersäure.

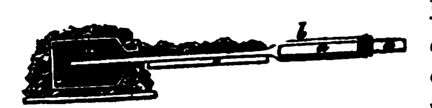
25. Die salpetrichte Säure verhält sich, da sie nur eine schwache Säure ist, eben so wie das Wasser, gegen stärkere Säuren als eine schwache Basis; sie verbindet sich z. B. mit der Salpetersäure und der Schwefelsäure. Die Verbindung der salpetrichten Säure mit der Salpetersäure erhält man, wenn die Salpetersäure aus ihren Verbindungen entweder bei einer hohen Temperatur, bei der Rothglühhitze, ausgeschieden wird, oder wenn sie die zu ihrer Existenz nöthige Menge Wasser nicht erhalten kann. Die salpetrichte Salpetersäure bil-

Destillation der Salpetersäure, wenn man zum Salpeter nur so viel Schwefelsäure hinzugesetzt hat, als nöthig ist, um neutrales schwefelsaures Kali zu bilden. Die Retorte und Vorlage füllen sich in der zweiten Hälfte der Operation mit rothen Dämpfen, Sauerstoff entweicht, und die salpetrichte Salpetersäure wird von der schon übergegangenen Salpetersäure vollständig absorbirt. Die rothe Flüssigkeit, welche man so erhält, ist unter dem Namen der rauchenden Salpetersäure bekannt; sie besteht aus einer Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrate der Salpetersäure. Wenn man in einer Retorte, deren Hals *a* luftdicht verbunden ist, mit einem langen Rohre *b*, dessen Spitze *d* in eine Flasche hineingeht, rauchende Salpetersäure sehr vorsichtig destillirt, so verdichten sich, wenn man das Rohr und die Flasche mit einer kaltmachenden Mischung umgiebt, zwei durch ihr specifisches Gewicht verschiedene Flüssigkeiten, welche, wenn man sie mit einander schüttelt, sich wie Oel und Wasser gegen einander verhalten. Die leichtere Flüssigkeit ist salpetrichte Salpetersäure, in der eine kleine Menge des ersten Hydrats aufgelöst enthalten ist, wovon man sie durch eine vorsichtige Destillation trennt; die schwerere ist eine concentrirte Auflösung der salpetrichten Salpetersäure im ersten Hydrat der Salpetersäure, welches davon nicht mehr als ungefähr die Hälfte dem Gewichte nach aufzulösen im Stande ist. Man erhält die salpetrichte Salpetersäure gleichfalls und zwar sehr rein und in großer Menge, wenn man salpetersaures Bleioxyd, welches man vorher durch Erhitzen von allem mechanisch eingeschlossenen Wasser vollständig befreit hat, in einer Retorte bei einer erhöhten Temperatur zerlegt, und die sich entwickelnde salpetrichte Salpetersäure auf dieselbe Weise, welche ich so eben angeführt habe, erkältet.

Die rauchende Salpetersäure.

Darstellung der salpetrichten Salpetersäure aus der rauchenden,

aus dem salpetersauren Bleioxyd,



26. Die salpetrichte Salpetersäure ist eine pomeranzengelbe Flüssigkeit von 1,42 spec. Gewicht, und kocht bei

Eigenschaften derselben.

+28°; ihr Gas zeichnet sich durch eine intensiv rothe Farbe aus. Sie erstarrt bei — 13°,5, wenn sie vollkommen frei von überschüssiger Salpetersäure ist; das specifische Gewicht ihres Gases hat man zu 1,72 bestimmt; in 1 M. sind daher $\frac{1}{2}$ M. Stickstoffgas und 1 M. Sauerstoffgas enthalten.

Ist keine besondere Oxydationsstufe.

27. Die salpetrichte Säure vereinigt sich auf ganz ähnliche Weise, wie mit der Salpetersäure, auch mit der Schwefelsäure zu einer eigenthümlichen Verbindung, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dafs die salpetrichte Salpetersäure eine Verbindung zweier Säuren sei, und nicht etwa, wie es in einigen Lehrbüchern angenommen wird, eine eigene Oxydationsstufe des Stickstoffs bildet, die man salpetrichte Säure oder Untersalpetersäure genannt hat; für die Benennung Säure hat man um so weniger einen Grund, da man durchaus keine Verbindung einer Basis mit dieser Substanz kennt. Auch aus der Zersetzung der salpetrichten Salpetersäure durch Wasser in Salpetersäurehydrat und salpetrichte Säure folgt, dafs sie eine salzartige Verbindung ist.

3. Stickstoffoxydgas.

Darstellung des Stickstoffoxyds.

28. Das Stickstoffoxyd erhält man, wie ich schon angeführt habe, bei der Oxydation vieler brennbarer Substanzen durch Salpetersäure; zur Darstellung desselben kann man am besten verschiedene Metalle anwenden. Wird ein Metall, welches sich mit dem Sauerstoff zu einer Basis verbindet, durch Salpetersäure oxydirt, so wird gewöhnlich von 4 Th. Salpetersäure 1 Th. zerlegt, und die 3 anderen verbinden sich mit der gebildeten Basis zu einem neutralen salpetersauren Salze, in welchem der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 5 verhält. Am reinsten erhält man das Stickstoffoxyd, wenn man Kupfer oder Quecksilber anwendet, zur Entwickelung desselben ist der Apparat, welchen ich schon früher bei der Darstellung des Wasserstoffgases (s. I, 1. p. 19. §. 20.) angeführt habe, der zweckmäfsigste, nur die Flasche nimmt man etwas kleiner. Die Salpetersäure

wird vom Kupfer zersetzt, ohne dafs man sie zu erwärmen braucht. Das Stickstoffoxydgas kann man über Wasser auffangen, welches nur $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{18}$ dem Maafse nach davon absorbirt.

29. Das Gas ist farblos, wird bei einem Druck von 60 Atmosphären noch nicht flüssig, röthet die blauen Pflanzenfarben nicht, färbt, wie die Salpetersäure, die thierischen Substanzen gelb, und wirkt tödtend. Kommt es mit der atmosphärischen Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung, so bildet es rothe Dämpfe, indem es sich mit dem Sauerstoff verbindet, und zwar, je nachdem mehr Sauerstoff vorhanden ist, zu salpetrichter Säure, zu salpetrichter Salpetersäure, oder zu Salpetersäure.

Eigenschaften des Stickstoffoxyds;

es verbindet sich mit Sauerstoff,

Von dem zweiten Hydrat der Salpetersäure verdichten 100 Th., dem Gewichte nach, 90 Th. Stickstoffoxyd; ein Theil der Salpetersäure wird dabei zerlegt, und salpetrichte Säure gebildet, welche sich mit der Salpetersäure vereinigt, wodurch die gewöhnliche rauchende Salpetersäure entsteht.

zersetzt die Salpetersäure,

Bringt man auf einem Löffel Phosphor in eine Glocke mit Stickstoffgas, und berührt den Phosphor mit einem heifsen Metalldrahte, so schmilzt der Phosphor, ohne sich zu entzünden. Zieht man den Draht, an dessen Ende gewöhnlich etwas von dem geschmolzenen Phosphor haften bleibt, aus der Glocke heraus, so entzündet sich dieser Phosphor in der Luft; bringt man aber brennenden Phosphor in das Gas, so brennt er darin fast eben so schön, wie im Sauerstoffgase. Der Phosphor bedarf also einer höheren Temperatur, um der chemischen Verdindung von Stickstoff und Sauerstoff Sauerstoff zu entziehen, als um sich mit dem nicht chemisch gebundenen Sauerstoff der Luft zu verbinden; brennender Schwefel verlöscht aus demselben Grunde in diesem Gase. Glühende Kohle brennt darin wie im Sauerstoffgase; wird dasselbe mit Wasserstoffgas oder mit Schwefelkohlenstoffgas gemengt und entzündet, so findet ein Anbrennen mit Flamme statt, welche bei der letzten Gasart sehr grofs und schön leuchtend ist. Man braucht,

wird zersetzt durch brennenden Phosphor,

durch glühende Kohle.

um diesen letzten Versuch anzustellen, nur etwas Schwefelkohlenstoff in einen mit Stickstoffoxydgas gefüllten Cylinder hineinzugiefsen und darin verdampfen zu lassen. Mengt man Stickstoffoxydgas mit Wasserstoffgas, und bringt frisch geglühten Platinschwamm hinein, so verbindet sich das Wasserstoffgas mit dem Sauerstoff zu Wasser, und mit dem Stickstoff zu Ammoniak.

Verbindet sich mit Eisenoxydulsalzen u. s. w.,

30. Die Eisenoxydulsalze und die diesen entsprechenden Chlor-, Brom- etc. Verbindungen des Eisens absorbiren das Stickstoffoxyd in grofser Menge; die Flüssigkeiten nehmen dabei eine schwarze Farbe an und werden zuletzt ganz undurchsichtig. Dieselbe Erscheinung findet statt, wenn man diese Verbindungen mit Salpetersäure behandelt, wodurch Eisenoxyd und Stickstoffoxyd gebildet werden; dieses färbt die Auflösung schwarz, welche Farbe erst verschwindet, wenn die Oxydation vollendet ist, und das Gas durch Aufkochen ausgetrieben wird. Das schwefelsaure Eisenoxydul absorbirt so viel Stickstoffoxyd, dafs sich der Sauerstoff desselben zum Sauerstoff des Eisenoxyduls wie 1 : 2 verhält; man kann diese Verbindung nur flüssig erhalten. Unter der Luftpumpe, oder beim Abdampfen entweicht das Stickstoffoxyd. Cyaneisenkalium und phosphorsaures Kali bringen in der Auflösung dieser Verbindung rothbraune Niederschläge hervor, welche die ganze Menge des Stickstoffoxyds enthalten.

mit schweflichtsauren Salzen.

31. Leitet man Stickstoffoxydgas in eine concentrirte Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak, Kali oder Natron, wozu man einen Ueberschufs an Basis hinzusetzt, so wird das Stickstoffoxyd absorbirt, und die neu entstandene Verbindung scheidet sich in schönen Krystallen aus. Die Ammoniakverbindung ist in Alkohol unlöslich; in Wasser löst sie sich leicht auf und zersetzt sich rasch, um so rascher, je höher die Temperatur ist; im trockenen Zustande ist sie beständiger. Das Kalisalz ist beständiger, läfst sich bis 110° ohne Zersetzung erhitzen; bei 130° zerlegt es sich, indem schweflichtsaures Kali zurückbleibt und Stickstoffoxydgas sich entwickelt.

Diese Verbindungen entwickeln, wenn sie auf die Weise, welche ich gleich anführen werde, zersetzt werden, Stickstoffoxydul, und ein neutrales schwefelsaures Salz bildet sich. Da in den schweflichtsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2, und in den schwefelsauren wie 1 : 3 sich verhält, und das Stickstoffoxydgas ½ M. Sauerstoffgas und ½ M. Stickstoffgas, das Stickstoffoxydul aber ½ M. Sauerstoffgas und 1 M. Stickstoffgas enthält; so ist 1. M. schweflichter Säure, welche 1 M. Sauerstoff enthält, in den Salzen mit 2 M. Stickstoffoxyd verbunden, und bei der Zersetzung wird 1 M. Stickstoffoxydul frei.

Zusammensetzung dieser Verbindungen. KOS2O u. N2O = KOS3O u. NO.

Diese Verbindungen zerlegen sich selbst durch die schwächsten Säuren, indem ein schwefelsaures Salz sich bildet und Stickstoffoxydul sich entwickelt; dasselbe findet statt, wenn man sie mit Bleisalzen oder anderen Salzen fällt. Platinschwamm, metallisches Silber, Kohlenpulver, Mangansuperoxyd, Auflösung von verschiedenen metallischen Salzen, z. B. vom schwefelsauren Zinkoxyd, bewirken diese Zerlegung gleichfalls, so dafs diese Verbindungen ein recht schönes Beispiel von Zerlegung durch Contact darbieten.

Zerlegung dieser Verbindungen durch Contact.

Da das Kalisalz bei 130° Stickstoffoxyd und schweflichtsaures Kali giebt, so darf man nicht annehmen, dafs in diesen Verbindungen Stickstoffoxydul mit den schwefelsauren Salzen verbunden ist; am wahrscheinlichsten ist es, dafs das Stickstoffoxyd sich zu den schweflichtsauren Salzen dem Krystallwasser ähnlich verhält. Dafs in diesen Verbindungen eine eigenthümliche Säure, die aus Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht, enthalten sei, ist nicht anzunehmen, da weder die angeführten Thatsachen dieses beweisen, noch ähnlich zusammengesetzte Verbindungen es wahrscheinlich machen.

Wie ist ihre Zusammensetzung anzusehen?

Nitroschwefelsäure ist nicht anzunehmen.

32. Verbindungen des Stickstoffoxyds mit Basen kennt man bisher noch nicht mit Bestimmtheit. Bringt man es lange Zeit hindurch mit einer Auflösung von kaustischem Kali in Berührung, so ändert es sich in Stickstoffoxydul und in salpetrichte Säure um, welche sich mit dem Kali verbindet.

Auch mit Säuren hat man keine andere Verbindung als mit Schwefelsäure bisher beobachtet, welche man jedoch auch nicht dadurch, dafs man das Stickstoffoxyd mit gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure in Berührung bringt, erhalten kann; denn man kann es Monate lang derselben über Quecksilber stehen lassen, ohne dafs Verbindung statt findet, während, wenn man etwas Sauerstoff hinzutreten läfst, die salpetrichte Säure, die dann bildet, mit der Schwefelsäure sich vereinigt.

4. Stickstoffoxydul.

Darstellung des Stickstoffoxyduls

33. Das Stickstoffoxydul erhält man, wenn einige Metalle, z. B. Zink, auf verdünnte Salpetersäure einwirken läfst, oder wenn man dem Stickstoffoxyd durch feuchte Zink- oder Eisenfeile, oder schweflichtsaure Salze die Hälfte seines Sauerstoffs entzieht. Diese Methoden sind jedoch weder bequem, noch erhält man die Verbindung leicht rein; am besten stellt man es durch Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks dar. Das salpetersaure Ammonial erhitzt man in demselben Apparat, welchen man zur Zerlegung des Quecksilberoxyds anwendet (s. I., 1. Abth., §. 2.), nur mufs man es, da es zwischen bis 300° schon zerlegt wird, sehr vorsichtig erhitzen. In der Vorlage sammelt sich Wasser an, und das Gas fängt man in Glocken auf. Will man viel Stickstoffoxydul bereiten, so wendet man eine grofse Retorte an, welche man in einem Sandbade erhitzt; das Stickstoffoxydul fängt man in einem Gasbehälter auf.

aus dem salpetersauren Ammoniak.

Das krystallisirte salpetersaure Ammoniak besteht aus Salpetersäure, Ammoniakhydrat und Krystallisationswasser. Der Wasserstoff des Ammoniaks verbindet sich beim Erhitzen mit einem Theile des Sauerstoffs der Salpetersäure und es bleibt genau so viel Sauerstoff übrig, dafs der Stickstoff der Salpetersäure und der Stickstoff des Ammoniaks damit Stickstoffoxydul bilden.

Salpetersaur. Ammoniak =	Salpetersäure	$= 2\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffg. + 1 M. Stickst.
	Ammoniak	= 3 - Wasserstg. + 1 -
	Wasser	= 3 M. Wasserstg. + $1\frac{1}{2}$ M. Sauerst.
	Stickstoffoxydul	= 2 - - Stickstoffg. + 1 -

34. Das Stickstoffoxydul ist bei dem gewöhnlichen ick und der gewöhnlichen Temperatur gasförmig. Zer- man das salpetersaure Ammoniak auf ähnliche Weise, das Cyanquecksilber (s. Cyan), in einem verschlosse- Rohre, so erhält man in dem erkalteten Theile zwei ichten, wovon die eine Wasser, die andere tropfbar- iges Stickstoffoxydul ist; dieses ist farblos und sehr nflüssig. Mit atmosphärischer Luft oder mit Sauer- f gemengt, oxydirt sich das Stickstoffoxydul nicht hö- , und es entstehen keine rothen Dämpfe. Es ist farb- hat einen angenehmen Geruch und süfsen Geschmack; eathmet bringt es einen augenblicklich vorübergehen- Rausch hervor. Um diesen Versuch anzustellen, t man eine Blase aus Goldschlägerhaut, worin unge- 3 bis 4 Quart hineingehen, und welche mit einem ndstück versehen ist, mit dem Gase, indem man vor- die Luft ausdrückt, und das Mundstück an einem Gas- lter, welcher mit dem Gase gefüllt ist, vermittelst ei- Kautschuckrohres befestigt. Man athmet zuerst so als möglich die in den Lungen enthaltene Luft aus, t dann das Mundstück an den Mund, und athmet die art ein; sie wird, ohne dafs eine Exspiration nöthig re, von den Lungen aufgenommen. Gefährliche Fol- hat dieses Einathmen nur, wenn es entweder zu häu- und zu schnell wiederholt wird, — Thiere z. B. ster- in diesem Gase, wenn man sie längere Zeit darin t, an einem zu lange dauernden Rausch, — oder nn das Gas fremde Bestandtheile, z. B. Chlor, enthält, cher Fall eintritt, wenn das salpetersaure Ammoniak as chlorwasserstoffsaures Ammoniak enthält.

Eigenschaften desselben,

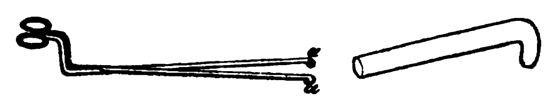
berauscht eingeathmet.

Glühende Kohle brennt im Stickstoffoxydul wie im erstoffgase, und Phosphor verhält sich zu diesem Gase n so, wie zum Stickstoffoxyd. Wird schwach bren- nder Schwefel in dieses Gas gebracht, so verlischt er rin; brennt er dagegen mit starker Flamme, so brennt darin, wie im Sauerstoffgase.

Zusammensetzung der Verbindungen des Stickstoffs und Sauerstoffs und der salpetersauren und salpetrichtsauren Salze.

Untersuchung der Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls und Stickstoffoxyds,

35. Läfst man über Quecksilber in eine, oben etwas gekrümmte Glasröhre Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul hineinsteigen, dessen Maafs man genau bestimmt, und bringt, vermittelst einer Zange, deren Enden aus zwei kleinen Löffeln *a a* bestehen, welche so dicht auf ein-



ander schliefsen, dafs die hineingelegte Substanz nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommen kann, etwas Kalium, Zinn oder Schwefelbarium in den oberen gekrümmten Theil derselben hinein, so verbinden sich diese Substanzen, wenn man sie vermittelst einer Spirituslampe erwärmt, mit dem Sauerstoff der Gasarten, und reines Stickstoffgas bleibt zurück, und zwar vom Stickstoffoxydul gerade so viel dem Maafse nach, als vom Gase angewandt wurde, vom Stickstoffoxyde dagegen nur die Hälfte. Um die Sauerstoffmenge zu finden, womit der Stickstoff verbunden war, braucht man also nur das specifische Gewicht der beiden Gasarten zu bestimmen, da das specifische Gewicht des Stickstoffgases (0,976) und das des Sauerstoffgases (1,1026) bekannt sind.

Das specifische Gewicht des Stickstoffoxydulgases hat man zu 1,527, das des Stickstoffoxydgases zu 1,039 gefunden; in 1,527 Stickstoffoxydul sind folglich 0,976 Stickstoff und 0,551 $\left(\frac{1,102}{2}\right)$ Sauerstoff, und in 1,039 Stickstoffoxyd 0,488 $\left(\frac{0,976}{2}\right)$ Stickstoff und 0,551 $\left(\frac{1,102}{2}\right)$ Sauerstoff enthalten.

Vergleicht man die Sauerstoffmenge mit dem specifischen Gewicht desselben, so findet man, wie viel dem

Maafse nach Sauerstoff in den Verbindungen enthalten war; 1 M. Stickstoffoxydulgas besteht folglich aus 1 M. Stickstoffgas und ½ M. Sauerstoffgas, und 1 M. Stickstoffoxydgas aus ½ M. Stickstoffgas und ½ M. Sauerstoffgas.

der Salpetersäure

36. Aus der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks folgt, dafs die Salpetersäure aus 2½ M. Sauerstoffgas und 1 M. Stickstoffgas besteht. Die Zusammensetzung des Stickstoffoxyduls nämlich habe ich so eben angeführt; die Versuche, durch welche man die Zusammensetzung des Ammoniaks, und wie viel Ammoniak mit der Salpetersäure sich verbindet, gefunden hat, werde ich späterhin anführen. Würde die Salpetersäure nicht nach dem angeführten Verhältnisse zusammengesetzt sein, so müfste bei der Zerlegung des salpetersauren Ammoniaks, welches jedoch nicht statt findet, entweder Stickstoff, oder Stickstoffoxyd, oder Ammoniak sich entwickeln, oder auch die Neutralität des Salzes sich ändern. Directe Versuche, indem man Sauerstoff zu Stickstoffoxyd treten läfst, geben dasselbe Resultat. Ein Maafs Stickstoffoxyd bedarf nämlich ¾ Maafs Sauerstoff, um vollständig in Salpetersäure umgeändert zu werden. Berechnet man aus diesem Verhältnisse die Zusammensetzung der Salpetersäure dem Gewichte nach, so enthält sie in 100 Th. 26,17 Stickstoff und 73,83 Sauerstoff. — Die Zusammensetzung der salpetersauren Salze hat man durch Glühen des salpetersauren Bleioxyds bestimmt: 100 Th. salpetersaures Bleioxyd verloren durch Glühen 32,69 Th. Salpetersäure, worin 24,134 Sauerstoff enthalten sind, und 67,31 Bleioxyd bleiben zurück, welche 4,8268 Sauerstoff enthalten; nun verhalten sich

und der salpetersauren Salze,

$$4{,}8268 : 24{,}134 :: 1 : 5.$$

Der Sauerstoffgehalt der Basis verhält sich also in den salpetersauren Salzen, welche dem krystallisirten salpetersauren Bleioxyd entsprechen, nämlich in allen neutralen, wie 1 : 5, und 100 Th. Salpetersäure sättigen folglich eine Menge Basis, welche 14,77 $\left(\frac{73{,}85}{5}\right)$ Sauerstoff enthält.

der salpetrichten Salpetersäure,

37. Die salpetrichte Salpetersäure hat man über glühende Kupferspäne geleitet; der Sauerstoff bleibt beim Kupfer, und wird durch die Gewichtszunahme desselben bestimmt; der Stickstoff entwickelt sich als Gas und wird aufgefangen. Bei diesen Untersuchungen mufs man übrigens auf dieselbe Weise verfahren, wie bei der Bestimmung des Stickstoffgehalts organischer Körper durch Kupferoxyd (s. I, 1. p. 144, §. 170.). Die Salpetersäure ist nach diesem Versuche mit der salpetrichten Säure so verbunden, dafs der Stickstoffgehalt in beiden gleich ist, und der Sauerstoff sich wie 5 : 3 verhält.

der salpetrichten Säure.

38. Glüht man salpetrichtsaures Silberoxyd, so erhält man metallisches Silber und keine Spur von Wasser. Den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds kennt man durch andere Versuche. Aus dem Verluste beim Glühen kann man also die salpetrichte Säure, welche mit dem Silberoxyde verbunden war, berechnen und indem man eine gewogene Menge salpetrichtsaures Silberoxyd so in einem Rohre glüht, dafs die Zersetzungsproducte mit glühendem Kupferoxyd in vollkommene Berührung kommen, bestimmt man das sich entwickelnde Stickstoffgas, welches man auffängt, dem Maafse nach, indem man auch hier auf ähnliche Weise wie bei der Stickstoffbestimmung organischer Substanzen verfährt. Aus einem solchen Versuch ergiebt sich, dafs die salpetrichte Säure auf 2 M. Stickstoff 3 M. Sauerstoff enthält, oder dafs darin 62,86 Sauerstoff und 37,14 Stickstoff enthalten sind. Durch diese Versuche findet man gleichfalls, da man den Sauerstoff des Silberoxyds kennt, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den neutralen salpetrichtsauren Salzen sich wie 1 : 3 verhält; die Sättigungscapacität der salpetrichten Säure beträgt also $\left(\frac{62,89}{3}\right)$ 20,96.

Zusammensetzung dieser Stickstoffverbindungen

39. Berechnet man aus den Maafsverhältnissen, nach dem spec. Gewichte des Stickstoffgases (0,976) und dem des Sauerstoffgases (1,1026), die Zusammensetzung der

Stickstoffverbindungen dem Gewichte nach, so erhält man folgende Zahlen:

dem Gewichte nach.

	Stickstoff.	Sauerstoff.		Stickstoff.	Sauerstoff.
Stickstoffoxydul	100 +	56,486	oder	63,90 +	36,10.
Stickstoffoxyd	— +	112,971	-	46,95 +	43,05
Salpetrichte Säure	— +	169,457	-	37,11 +	62,89
Salpetersäure	— +	282,428	-	26,15 +	73,85.

II. Schwefel und Sauerstoff.

1. Schwefelsäure	=	100 Schwefel	+ 149,13	Sauerstoff.
2. Unterschwefelsäure	=	-	+ 124,28	-
3. Schweflichte Säure	=	-	+ 99,42	-
4. Unterschweflichts. Schwefels.	=	-	+ 82,85	-
5. Unterschweflichte Säure	=	-	+ 49,71	-

1. Schwefelsäure.

40. Man kann die Schwefelsäure sowohl wasserfrei als in drei verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden erhalten; die wasserfreie Säure und das erste Hydrat gewinnt man aus dem Nordhäuser Vitriolöl. Das zweite Hydrat ist die sogenannte englische Schwefelsäure; setzt man zu dieser mehr Wasser hinzu, so erhält man das dritte Hydrat. Die englische Schwefelsäure und das Nordhäuser Vitriolöl sind allgemein im Handel verbreitet.

Die wasserfreie Schwefelsäure,

41. Das Nordhäuser Vitriolöl besteht aus einer Auflösung des ersten Hydrats in dem zweiten; setzt man es einer Temperatur von 0° aus, so krystallisirt das erste Hydrat heraus; erwärmt man dieses Hydrat, so zerlegt es sich in das zweite Hydrat und in wasserfreie Schwefelsäure. Dieselben Produkte giebt natürlich das Nordhäuser Vitriolöl bei derselben Behandlung. Die wasserfreie Schwefelsäure gewinnt man, wenn Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte, welche man in ein Sandbad stellt, langsam erwärmt wird, und die übergehenden Dämpfe in einer Flasche, welche man kalt erhält und nachher mit einem gut eingeriebenen Stöpsel verschliefsen kann, verdichtet werden; will man nur eine kleine Quantität darstellen, so kann man diese Operation über einer Spirituslampe vornehmen. Die wasserfreie Schwefelsäure ist

Darstellung,

Eigenschaften.

eine krystallinische, asbestähnliche, zähe Masse, welche man zwischen den trocknen Fingern wie Wachs kneten kann; bei + 18° ist ihr specifisches Gewicht 1,97; etwas über 30° kocht sie; will man sie schmelzen, so mufs man sie in warmen Sand von etwa 25° stellen; erwärmt man sie aber zu rasch, so nimmt sie schnell Gasform an und kann eine Explosion bewirken. Das Gas der wasserfreien Schwefelsäure ist farblos, was man bei der Destillation sehr gut beobachten kann. Reine Kalkerde oder Baryterde glühen, wenn sie im Gase der Säure erhitzt werden, und zeigen dieselben Verbrennungserscheinungen, welche bei der Verbindung einfacher Körper statt finden.

Verhalten derselben zum Wasser.

Die Verbindung der wasserfreien Säure mit Wasser geschieht unter Entwickelung von viel Wärme; wirft man ein Wenig von dieser Säure in Wasser, so entsteht ein ähnliches Geräusch, als wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird; nimmt man nur so viel Wasser als nöthig ist, um das zweite Hydrat zu bilden, so entsteht bei gröfseren Quantitäten, z. B. wenn man eine Drachme Säure genommen hat, eine Feuererscheinung und eine Explosion, wodurch die Gefäfse, worin man die Mischung macht, zertrümmert werden.

Warum sie raucht?

Das Rauchen der wasserfreien Säure an der Luft beruht darauf, dafs sie, indem sie sich verflüchtigt und mit dem Wasser der Luft verbindet, ein Hydrat bildet, welches erst bei 326° kocht, also viel weniger flüchtig ist, als die wasserfreie Säure; aus demselben Grunde bilden sich auch im Anfange der Destillation der wasserfreien Säure aus dem Nordhäuser Vitriolöle im Retortenhalse und in der Vorlage weifse Dämpfe, welche nachher verschwinden. Ein Maafs gasförmige Schwefelsäure enthält $1\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff und $\frac{1}{2}$ M. Schwefelgas; demnach würde ihr specifisches Gewicht 2,76 betragen, welches so nahe mit den Bestimmungen übereinstimmt, als es bei einer solchen Substanz möglich ist.

Das erste Hydrat der

42. Das erste Hydrat kann man nur schwierig rein vom zweiten Hydrate erhalten; man erreicht es durch

öfteres

Schwefelsäure, $\bar{H}\dddot{S}^2$.

öfteres Schmelzen der gebildeten Krystalle und Abgiefsen der nicht krystallisirten Flüssigkeit, oder wenn man bei Bereitung der Säure aus dem Eisenvitriol, welche ich gleich anführen werde, eine neue Vorlage anlegt, und nun die concentrirte Säure übergeht. Man erhält das erste Hydrat im ersten Falle in Krystallen mit schön ausgebildeten Flächen, im letzten Falle als eine feste krystallinische Masse, welche, wenn darin kein zweites Hydrat enthalten ist, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre fest bleibt. Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zum Sauerstoff der Säure im ersten Hydrat, nach einer damit angestellten Untersuchung, wie 1 : 6.

Das zweite Hydrat oder die englische Schwefelsäure, $\bar{H}\dddot{S}$.

Zieht die wasserfreie Säure oder das erste Hydrat Wasser aus der Luft an, oder werden sie damit versetzt, so kann man durch Erwärmen nur so viel Wasser wieder abscheiden, bis das zweite Hydrat, die sogenannte englische oder gewöhnliche Schwefelsäure entsteht, welche bei 326° kocht. Dieses Hydrat enthält so viel Wasser, dafs der Sauerstoff des Wassers zu dem der Schwefelsäure sich wie 1 : 3 verhält; man kann dieses Wasser nur durch eine stärkere Basis austreiben.

Bestimmung seines Wassergehaltes.

Setzt man eine gewogene Quantität Schwefelsäure zu einer gewogenen Quantität geschmolzenen Bleioxyds, wovon man einen Ueberschufs anwendet, so wird das Wasser ausgetrieben und durch Abwägen des erhitzten schwefelsauren Bleioxyds findet man, dafs das fortgegangene Wasser 18½ p. C. von der Schwefelsäure betrug. Dieses Hydrat wird bei —34° fest, und hat ein specifisches Gewicht von 1,85.

Das dritte Hydrat, $\bar{H}^2\dddot{S}$.

43. Setzt man zu diesem Hydrat noch eben so viel Wasser hinzu, als es enthält, so bilden sich in dieser Flüssigkeit, wenn man sie bis 0° erkalten läfst, grofse Krystalle, welche bei +4° schmelzen, ein specifisches Gewicht von 1,78 haben, und in denen der Sauerstoff des Wassers, nach einer damit angestellten Untersuchung, sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 3 verhält.

Wie mengt man Schwefelsäure und Wasser?

44. Setzt man Wasser zum zweiten Hydrat hinzu, so entsteht bei der chemischen Verbindung der Schwefelsäure und des Wassers eine so hohe Temperatur, daſs durch unvorsichtiges Hineingieſsen eine Explosion erfolgen kann. Ohne Gefahr kann man Schwefelsäure zum Wasser hinzusetzen, wenn man das Wasser mit einem Glasstabe in eine wirbelnde Bewegung bringt, und die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle mitten in den Wirbel hineingieſst.

Wie verhält sich das specifische Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure zum Gehalt an Schwefelsäure?

45. Wenn man Schwefelsäure und Wasser mit einander mischt, so findet eine Verdichtung statt; z. B. gleiche Theile Schwefelsäure und Wasser, welche man nach der Mischung wieder bis zu ihrer vorigen Temperatur erkalten läſst, ziehen sich um $\frac{29}{1000}$ zusammen, so daſs also aus 100 Th. ungefähr 97 Th. dem Maaſse nach entstanden sind. Je weniger Wasser zur Schwefelsäure hinzugesetzt wird, um so gröſser ist die Verdichtung, ohne jedoch einem bestimmten Gesetze zu folgen; so daſs man durch Versuche hat ermitteln müssen, wie viel Schwefelsäure in einer verdünnten Schwefelsäure von einem bestimmten specifischen Gewicht enthalten ist, indem man nämlich zu einer gewogenen Menge Schwefelsäure gewogene Quantitäten Wasser hinzusetzte, und das specifische Gewicht der erhaltenen Flüssigkeiten bestimmte. Die Tabelle, welche man nach diesen Versuchen entworfen hat, will ich am Ende des Lehrbuches anführen, zugleich mit einer Tabelle über den Kochpunkt der verdünnten Schwefelsäure nach ihrem Wassergehalte. Die Verdichtung nämlich, welche bei den ersten Quantitäten Wasser, die man zur Schwefelsäure hinzusetzt, statt findet, ist so bedeutend, daſs es schwer ist, aus dem specifischen Gewichte genau auf den Gehalt einer Säure zu schlieſsen, deren specifisches Gewicht zwischen 1,85 und 1,78 liegt; der Kochpunkt dagegen verändert sich mit dem Wassergehalte so bedeutend, daſs die Säure von 1,78 specifischem Gewicht bei 224° kocht, also bei einer um 102° niedrigeren Temperatur, als die Säure von 1,85.

46. Die Temperatur, wobei die Schwefelsäure kocht, steigt beim Concentriren derselben allmählig, so wie das Wasser verdampft. Es finden keine Sprünge statt, welche eintreten müfsten, wenn chemische Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen aufgehoben würden, so dafs daraus zu folgen scheint, dafs die chemische Verbindung zwischen der Schwefelsäure und dem Wasser, welches beim Concentriren entweicht, schon früher aufgehoben worden sei, und dafs es nur durch die auflösende Kraft der Schwefelsäure, welche, in dem Verhältnifs wie Wasser fortgeht, zunimmt, zurückgehalten werde; so wie die Verwandtschaft zwischen Kochsalz und Wasser schon bei 0° aufgehört hat, das Kochsalz aber dennoch den Kochpunkt des Wassers, worin es bis zur Sättigung aufgelöst ist, um 9° erhöht.

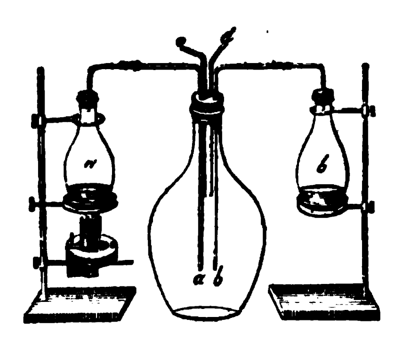
Der Kochpunkt der wasserhaltigen Schwefelsäure steigt allmählig bei der Concentration.

47. Bei einer starken Rothglühhitze zerlegt sich die Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflichtsaures Gas, wenn z. B. die Dämpfe derselben durch ein glühendes Porcellanrohr getrieben werden.

Verhalten der Schwefelsäure,

Das Nordhäuser Vitriolöl kann mit Vortheil nur durch das Erhitzen eines einzigen schwefelsauren Salzes, des Eisenvitriols, gewonnen werden. Die schwefelsauren Salze nämlich verhalten sich bei erhöhter Temperatur sehr verschieden; diejenigen, welche eine sehr starke Basis enthalten, z. B. schwefelsaures Kali oder schwefelsaure Baryterde, können nicht durch die höchste Temperatur zerlegt werden. Schwefelsaures Kupferoxyd wird erst bei einer stärkeren Rothglühhitze zersetzt, indem Kupferoxyd zurückbleibt, und die Schwefelsäure in schweflichte Säure und Sauerstoff zerfällt. Derselbe Fall tritt noch bei der schwefelsauren Thonerde ein, obgleich sie schon zu den schwächeren Basen gehört. Das schwefelsaure Eisenoxyd dagegen bedarf, da das Eisenoxyd eine noch schwächere Basis ist, als die Thonerde, zu seiner Zerlegung nur einer so niedrigen Temperatur, dafs dabei weder die Schwefelsäure zerlegt wird, noch das Salz vorher vollständig das Wasser verloren hat. Was das Kry-

verschiedener schwefelsauren Salze bei erhöhter Temperatur.



durch Erhitzen von Schwefelsäure mit zerschnittenem Kupferblech darstellt, hineintreten läfst; sobald die schweflichte Säure anfängt sich zu entwickeln, giefst man Salpetersäure auf zerschnittenes Kupferblech, welches sich in einem anderen Kolben *b* befindet. Ohne dafs man Wärme anzuwenden nöthig hat, wirkt das Kupferblech auf die Salpetersäure, und Stickstoffoxyd tritt in das grofse Glasgefäfs; rothe Dämpfe, salpetrichte Säure nämlich, werden dadurch gebildet, dafs es Sauerstoff aus der Luft, welche sich in dem Gefäfse befindet, aufnimmt, und diese geben an die schweflichte Säure den erhaltenen Sauerstoff ab, welche sich damit zu Schwefelsäure verbindet. Eine nothwendige Bedingung zur Schwefelsäurebildung ist zwar, dafs etwas Feuchtigkeit gegenwärtig sei, denn trockene schweflichte Säure wirkt nicht auf salpetrichte Säure; das Stickstoffoxyd enthält jedoch hinreichend Wasserdämpfe beigemengt, auch kann man auf den Boden des Glasgefäfses etwas Wasser giefsen. Leitet man die Operation so, dafs in dem Glasgefäfse ein grofser Ueberschufs von atmosphärischer Luft und schweflichter Säure ist, indem man unausgesetzt schweflichte Säure hineintreten läfst, und Luft durch ein Rohr *c* hineinbläst, so bildet sich fortdauernd Schwefelsäure, welche niederfällt und von dem, unten im Glasgefäfse befindlichen Wasser aufgenommen wird. Da die Umwandlung der schweflichten Säure in Schwefelsäure darauf be-

Stickstoffoxyd überträgt den Sauerstoff der

ruht, dafs das Stickstoffoxyd aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, diesen an die schweflichte Säure abgiebt und wieder zu Stickstoffoxyd wird, und dann wiederum Sauerstoff aufnimmt und an die schweflichte Säure abgiebt, so kann, indem dieser Procefs viele Male sich wiederholt, eine sehr kleine Menge Stickstoffoxyd dazu dienen, um aus einer grofsen Menge atmosphärischer Luft den Sauerstoff auf eine grofse Menge schweflichter Säure zu übertragen; zuletzt bleibt Stickstoffoxyd bei der ihres Sauerstoffs beraubten Luft, welche aus dem Gefäfse herausgeschafft werden mufs, um neuer Luft Platz zu machen, beigemengt zurück und kann nicht weiter benutzt werden. — Im Grofsen rechnet man, dafs bei dieser Bildung der Schwefelsäure auf 100 Th. Schwefel, oder auf 199,42 Th. schweflichter Säure, ungefähr 2,96 Stickstoffoxyd nothwendig sind; da diese nur 1,58 Th. Sauerstoff enthalten, so sieht man daraus, dafs das Stickstoffoxyd durch seinen Sauerstoffgehalt zur Bildung der Schwefelsäure nichts hat beitragen können.

Luft an die schweflichte Säure.

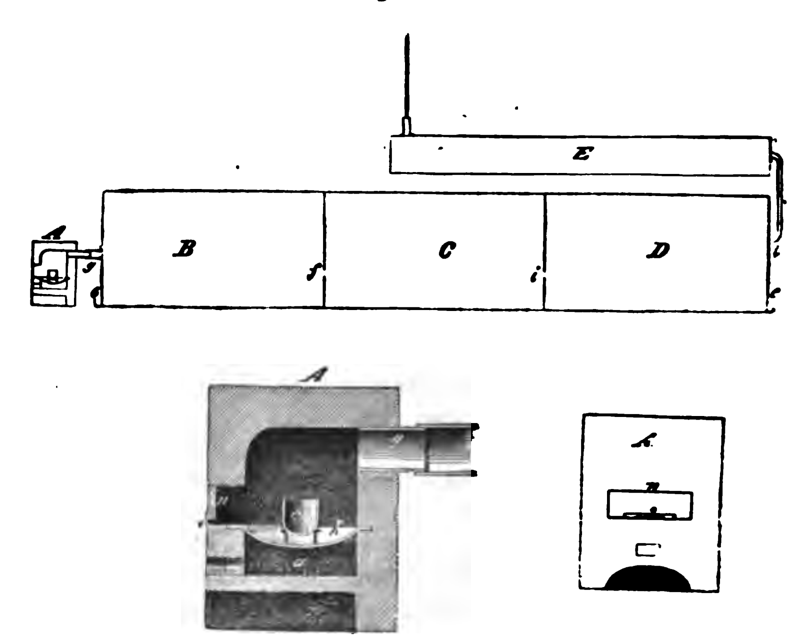
50. Leitet man die Operation in dem Glasgefäfse dagegen so, dafs eine grofse Menge Stickstoffoxyd mit schweflichter Säure und atmosphärischer Luft sich mischt, so bemerkt man, wie ein fester Körper sich bildet, der theils an die Wände des Gefäfses sich ansetzt, theils in der Mitte desselben in krystallinischen Flittern, ganz dem Schnee ähnlich, erscheint und zu Boden fällt. Dieser Körper ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetrichter Säure. Kommt dieser krystallisirte Körper mit Wasser in Berührung, so zersetzt er sich in Schwefelsäure und in Salpetersäure, welche vom Wasser aufgelöst werden, und in Stickstoffoxyd, welches entweicht; findet bei der Darstellung der Schwefelsäure die Bildung dieses festen Körpers statt, so mufs man, da bei seiner Zersetzung ein Drittel der salpetrichten Säure für den weiteren Procefs verloren geht, eine grofse Menge Stickstoffoxyd anwenden, wenn die Schwefelsäurebildung nicht bald aufhören

Bildung der schwefelsauren salpetrichten Säure.

soll. Wenn man vieles und reines Wasser auf den Boden der Flasche gegossen hat, so verschluckt dieses die schweflichte Säure, und die Schwefelsäurebildung wird dadurch gleichfalls verhindert.

Darstellung der Schwefelsäure im Grofsen.

51. Alle diese Erscheinungen, welche man so im Kleinen verfolgen kann, wiederholen sich bei der Darstellung der Schwefelsäure im Grofsen. Durch eine genaue Berücksichtigung der Umstände, welche dabei statt finden, ist man dahin gelangt, den Schwefel, welchen man anwendet, mit einem Aufwande von höchstens 8 p. C. Salpeter, fast ohne Verlust, in Schwefelsäure zu verwandeln. Man verbrennt Schwefel oder Schwefelkies in besondern Oefen, in welche atmosphärische Luft einströmt, und läfst die gebildete schweflichte Säure in einen grofsen vierkantigen Raum, dessen Wände, Decke und Boden aus zusammengelötheten Bleiplatten bestehen, in die sogenannte Bleikammer, hineintreten.



Man wendet entweder eine grofse Bleikammer und eine kleine an und bringt alsdann in der grofsen Bleikammer Zwischenwände an, welche nahe am Boden *fi* ein Loch haben, oder man wendet statt der grofsen 2—3 kleinere Kammern an, die ungefähr denselben Inhalt wie die grofse Kammer haben und verbindet die eine Kammer mit der andern durch bleierne Röhren. Wendet man eine Kammer an, so ist sie gewöhnlich 120 Fufs lang, 20 Fufs hoch und 25 Fufs breit. Hat man das Anlagecapital nicht zu scheuen und wendet man insbesondere Schwefelkiese an, so bringen mehrere Kammern mehr Vortheil, so dafs man in England bei der Anwendung von Schwefelkies drei Kammern anwendet, wovon die erste und zweite 182 Fufs lang, 22½ Fufs breit und 25 Fufs hoch sind, die dritte halb so grofs und an diese sich noch Condensationsröhren anschliefsen. Die ganze Bleikammer ist mit einem hölzernen Gerüste umgeben, der Theil, worauf der Boden ruht, ist so hoch, dafs man bequem darunter aufrecht stehen kann, die Ränder des Bodens *e* sind umgebogen und auf denselben stehen die Wände, die, so wie die Decke, vermittelst Lappen von Blei an das Gerüst befestigt sind. Der obere innere Theil des Ofens, welcher aus feuerbeständigen Steinen aufgemauert wird, ist dem einer Retorte ähnlich, der untere besteht aus einer flachen eisernen Schaale *h*, welche von unten, was jedoch sehr selten geschieht, erhitzt werden kann, wozu der Rost *a* dient. Vorn hat dieser Ofen eine Einsatzthür, *n*, welche beim Eintragen des Schwefels und Salpeters geöffnet wird, die unten eine wenig hohe aber sehr breite Oeffnung hat, welche durch ein Blech *o* mehr oder weniger verschlossen werden kann und durch welche die atmosphärische Luft in den Ofen einströmt. Den Schwefel trägt man etwa viermal täglich ein, jedesmal 100 Pfund und zugleich die nöthige Menge Salpeter, welche man in einen eisernen Topf *c*, der mit 4 Füfsen in der Pfanne *h* steht, schüttet. Der Schwefel, nachdem er entzündet worden ist, verbrennt und bildet schweflichte Säure, wovon ein Theil

auf die Salpetersäure des Salpeters einwirkt, es wird saures, schwefelsaures Kali gebildet und Stickstoffoxyd, welches sich sogleich mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetrichter Säure verbindet, entweicht in die Kammer, so dafs fortwährend ein Gemenge von schweflichter Säure, salpetrichter Säure und atmosphärischer Luft, welche nur einen Theil ihres Sauerstoffs an den Schwefel abgegeben hat, in die Kammer hineinströmen. Sobald zu diesem Gemenge Wasser hinzukommt, so findet der Procefs so statt, wie ich schon angeführt habe: die salpetrichte Säure giebt Sauerstoff an die schweflichte Säure ab, welche, mit Wasser verbunden, als Schwefelsäure zu Boden fällt und ändert sich in Stickstoffoxyd um, welches von Neuem Sauerstoff aufnimmt und an die schweflichte Säure überträgt. Damit dieser Procefs recht vollkommen statt finde, mufs stets das Gasgemenge der Kammer aufs Innigste gemengt sein, damit nie sich schwefelsaure salpetrichte Säure bilden kann, und alle schweflichte Säure in Schwefelsäure umgeändert werde. Dieses erreicht man theils, indem man von vielen Seiten Wasserdämpfe in die Kammer hineinleitet, wozu man einen besondern Dampfkessel heitzt, aus welchem man durch mehrere Röhren in verschiedene Theile der Kammer die ziemlich stark gespannten Dämpfe einströmen läfst — durch Hähne kann man die Menge des Wasserdampfs reguliren —, theils indem man mehrere Oefen anbringt, z. B. statt eines, drei oder fünf, diese etwas kleiner macht und zu verschiedenen Zeiten den Schwefel einträgt, so dafs, wenn der Schwefel in dem einen im stärksten Brennen ist, der andere frisch gefüllt ist. Auf diese Weise gelingt es, statt 400 Pfund 800 Pfund Schwefel und darüber in 24 Stunden zu verbrennen. Zwei nachtheilige Umstände können bei dieser Einrichtung eintreten: es kann nämlich Schwefel mechanisch mit herübergerissen werden und als eine dünne Haut die Oberfläche der Flüssigkeit in der Kammer bedecken, so dafs diese nicht mit dem Gasgemenge in der Kammer in Berührung kommt, zweitens, dafs der

Salpeter nicht genau in einem solchen Verhältnifs zersetzt wird, dafs das Gasgemenge, welches in die Kammer hineinströmt, stets von derselben Zusammensetzung ist. Um diesen Uebelständen zu begegnen, bringt man zwischen dem Ofen und der grofsen Kammer zwei kleine Kammern, die unter einander und mit dem Ofen und der grofsen Kammer durch Röhren in Verbindung stehen, an; in der ersten setzt sich der Schwefel ab, in der zweiten steht eine Reihe von Schaalen so übereinander, dafs die Salpetersäure, die man in die oberste von aufsen durch ein Rohr fortdauernd hineinfliefsen läfst, in die nächst folgende und zuletzt in die unterste herunterfliefst. Am vollständigsten gelingt die Operation so, wenn die für den brennenden Schwefel nöthige Quantität Salpetersäure vollständig mit dem durchströmenden Gasgemenge verdampft und nichts in der untersten Schaale sich ansammelt; natürlich wendet man alsdann keinen Salpeter an, sondern so viel Salpetersäure als in dem Salpeter, den man sonst anwenden würde, enthalten ist. In der Decke der Kammer sind Oeffnungen angebracht, um die Gase in derselben von Zeit zu Zeit zu beobachten, die aber sonst verschlossen gehalten werden. Bemerkt man zu viel rothe Dämpfe, so kann man etwas mehr Schwefel im Verhältnifs zur Salpetersäure verwenden und umgekehrt, wenn man schweflichte Säure im Ueberschufs beobachtet, so vermehrt man die Salpeter- oder Salpetersäuremenge. Wenn das Gasgemenge in die letzte Kammer oder in das Condensationsrohr hineintritt, so enthält es nur so wenig schweflichte Säure, dafs das Stickstoffoxyd sich vollständig zur Salpetersäure oxydirt, welche sich daher vorzugsweise in diesem Theil des Apparats findet.

Zum Verbrennen des Schwefelkieses wendet man einen cylindrischen Ofen an von 5—6 Fufs Durchmesser und etwa 12 Fufs Höhe, oder einen vierkantigen von ungefähr demselben Inhalt und derselben Höhe; von der Seite und unten hat dieser Ofen Oeffnungen, die mit Schiebern versehen sind zum Einströmen der Luft,

die unterste zugleich zum Herausnehmen des verbrannten Schwefelkieses. Der obere Theil des Ofens bleibt bis auf 3—4 Fuſs leer und hat dieselbe Form wie der zum Verbrennen des Schwefels. Das Rohr, welches die schweflichte Säure in die Kammer leitet, führt zuerst in eine Kammer, die durch daran strömendes Wasser kalt erhalten wird, damit das heiſse Gasgemenge abgekühlt werde. Diesem Rohr entgegengesetzt sind mehrere Oeffnungen in der Decke des Ofens angebracht, durch welche man von Zeit zu Zeit Schwefelkies in den Ofen hineinstürzen läſst. Der Inhalt des Ofens befindet sich fortdauernd im Rothglühen. Man rechnet im Allgemeinen, daſs man aus 3 Th. Schwefelkies eben so viel Schwefelsäure erhält, als aus 1 Th. Schwefel. Diese Schwefelsäure ist stets arsenikhaltig und kann deſswegen nicht in den Handel gebracht werden, sondern muſs von dem Fabrikanten selbst verwandt werden zur Bereitung von schwefelsaurem, kohlensaurem und kaustischem Natron und andern Gegenständen dieser Art, deren Fabrikation von der Art ist, daſs sie arsenikfrei erhalten werden.

Concentration der Schwefelsäure

52. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit in den Kammern, sowohl bei der einen als bei der andern Vorrichtung, muſs nicht unter 1,35 und nicht über 1,5 sein. Im ersteren Falle wird zu viel schweflichte Säure, und im zweiten zu viel salpetrichte Säure absorbirt. Bei der Anwendung von Salpetersäure läſst man es zuweilen bis 1,64 steigen, muſs dann aber mehr Salpetersäure aufwenden. Das nöthige Wasser läſst man nur als Dampf in die Kammer und um die Quantität desselben zu reguliren, untersucht man von Zeit zu Zeit das spec. Gewicht der Flüssigkeit der Kammer. Die Säure läſst man vermittelst eines Hebers aus der Kammer herausflieſsen, und concentrirt sie in bleiernen Pfannen, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,75 hat, oder ihr Kochpunkt bis 210° gestiegen ist; versucht man sie stärker zu concentriren, so wird sie vom Blei zersetzt, und die Pfannen werden zerstört. Die letzte Concentration geschieht entweder in Glasretorten, die man in einem Galeerenofen

in bleiernen Pfannen,

erhitzt, oder in einer grofsen Platin-Retorte. Die concentrirte Säure, welche man auf diese Weise erhält, hat ein specifisches Gewicht von 1,85.

in Glas- oder Platin-Retorten.

53. Bei der Concentration der Schwefelsäure und Salpetersäure ist zu bemerken, dafs die übergehende Flüssigkeit nur einen geringeren Theil an Säure enthält; dieses rührt daher, dafs, wenn die Flüssigkeit in der Retorte kocht, das Wasser, welches sich von den Säuren losreifst, im flüssigen Zustande die Temperatur der Säure hat, indem es aber gasförmig wird, so viel Wärme verschluckt (bindet), dafs der Dampf desselben eigentlich nur die Temperatur des Kochpunktes des Wassers hat, und indem er als Dampf mit der heifsen Flüssigkeit und den heifsen Wänden der Gefäfse in Berührung kommt, mehr erwärmt wird. Er nimmt daher eine dieser Temperatur entsprechende Menge an Säure nach der Tension der Dämpfe derselben auf, welche, da der Kochpunkt, insbesondere der Schwefelsäure, um 226° höher als der Kochpunkt des Wassers ist, nur sehr gering sein kann. Ich werde im physikalischen Theile dieses Lehrbuches weitläufig auf diese Erscheinung zurückkommen.

Es geht dabei nur wenig Säure mit über.

54. Die concentrirte Schwefelsäure enthält manchmal Salpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde, saures schwefelsaures Kali, arsenichte Säure und andere Substanzen; um diese davon zu trennen, mufs man sie der Destillation unterwerfen, welches jedoch gewöhnlich nur für pharmaceutische und chemische Zwecke geschieht. — Man nimmt dazu am besten eine Säure, welche beim Verdünnen keine Trübung zeigt, — ein Beweis, dafs sie nicht viel fremde Bestandtheile enthält; die Destillation selbst geschieht in gläsernen Retorten. Das Stofsen der Säure verhindert man, wie ich beim Kochen der Flüssigkeiten im Allgemeinen anführen werde, dadurch, dafs man einige Stückchen Platin hineinlegt; wenn aber, nachdem ein Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist, ein Theil der aufgelösten Substanzen sich ausscheidet und auf den Boden absetzt, so hilft das Platin nicht mehr. Man mufs defswegen die Retorte so in ein Sandbad stellen, dafs auf

Destillation der Schwefelsäure.

dem Boden der Kapelle sich viel Sand befindet, zwischen den Wänden der Retorte und der Kapelle dagegen nur ein kleiner Zwischenraum vorhanden ist; alsdann findet das Kochen der Schwefelsäure nur von den Seitenwänden der Retorte aus statt, und nicht vom Boden. Die zuerst übergegangene Säure wird als salpetersäurehaltig verworfen, und die Destillation wird unterbrochen, wenn drei Viertel der angewandten Säure übergegangen sind. In Fabriken concentrirt man häufig die bei der Concentration übergegangene verdünnte Schwefelsäure, und bringt sie als destillirte Schwefelsäure in den Handel. Man mufs diese Säure stets auf Salpetersäure untersuchen. Von Salpetersäure und andern Oxydationsstufen des Stickstoffs kann man die Schwefelsäure reinigen, wenn man etwas schwefelsaures Ammoniak hinzusetzt. Jene zerlegen sich vollständig auf Kosten des Ammoniaks, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird.

Schwefelsaure salpetrichte Säure.

Die Schwefelsäure verbindet sich, wie ich schon erwähnt habe, mit der salpetrichten Säure. Wasserfrei erhält man diese Verbindung, wenn man tropfbar flüssige schweflichte Säure und salpetrichte Salpetersäure in einem verschlossenen Gefäfse bei niedriger Temperatur zusammentreten läfst, als eine feste Masse. Nachher kann man das Gefäfs öffnen, langsam bis etwas über 200° erhitzen, sie schmilzt dann und destillirt bei einer höhern Temperatur über; beim Erkalten krystallisirt sie; ihr specifisches Gewicht beträgt 2,14. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit Unterstützung von Wärme unzersetzt auf. Bei wenig Schwefelsäure krystallisirt sie aus der Auflösung. Sie besteht aus $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}\dddot{S}^2$. Mit Wasser verbunden erhält man sie bei der Schwefelsäurebereitung oder wenn man zu Schwefelsäure allmälig salpetrichte Säure hinzutreten läfst, etwa indem man eine Retorte mit salpetrichter Salpetersäure, zu welcher man etwas Wasser hinzugesetzt hat, mit einer Vorlage, worin Schwefelsäure enthalten ist, verbindet. Macht man ein Gefäfs, in welches man diese Krystalle hineingelegt hat, luftleer, und schüttet nachher Wasser hinein, so findet sich im Wasser

aufser Schwefelsäure noch Salpetersäure, ein Beweis, dafs diese Krystalle nicht Stickstoffoxyd, sondern salpetrichte Säure enthalten.

Zersetzung der Schwefelsäure.

55. Verschiedene Metalle und andere brennbare Körper zerlegen die Schwefelsäure, wenn sie damit erhitzt werden, indem sie ihr ein Drittel ihres Sauerstoffs entziehen; selten tritt der Fall ein, dafs der Sauerstoff ihr gänzlich entzogen wird und sich Schwefel ausscheidet, oder ein Schwefelmetall sich bildet. Die meisten organischen Verbindungen zersetzt sie durch ihre Verwandtschaft zum Wasser, und sie färben sich schwarz, wenn sie in Schwefelsäure getaucht werden; so ist es z. B. mit Holz oder mit Kork der Fall. Diese schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als in der Verbindung vorher enthalten war. Bleiben diese Substanzen lange mit der Schwefelsäure in Verbindung, so färbt sie selbst sich schwarz; diese Farbe verschwindet aber, wenn man die Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt, und es entweicht alsdann, da die Kohle die Schwefelsäure zerlegt, schweflichte Säure und Kohlensäure.

Die Schwefelsäure ist in vielfacher Hinsicht wichtig.

56. Die Schwefelsäure ist sowohl in wissenschaftlicher als technischer Hinsicht von so grofser Wichtigkeit, dafs ich bei vielen Gelegenheiten theils die Zersetzungen, welche sie hervorbringt, theils die Verbindungen, welche sie bildet, anzuführen, und defswegen jetzt nicht besonders dabei zu verweilen nöthig habe; sie gehört zu den stärksten Säuren, und steht nur bei einigen wenigen Basen anderen Säuren, bei der Kalkerde z. B., der Oxalsäure an Verwandtschaft nach. Bei den meisten Metallen werde ich wichtige schwefelsaure Salze anzuführen haben. Mit den Alkalien verbindet sie sich zu neutralen, und in zwei Verhältnissen zu sauren Salzen; mit den alkalischen Erdarten zu neutralen, und mit den meisten anderen Basen zu neutralen und basischen Salzen. Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erdarten verändern die Pflanzenfarben nicht. Die schwefelsauren Salze sind gröfstentheils in

Wasser löslich; schwefelsaure Kalkerde, Strontianerde und schwefelsaures Bleioxyd sind nur wenig löslich. Die schwefelsaure Baryterde ist sowohl in Säuren als in Wasser vollkommen unlöslich, und daher für die Erkennung und Bestimmung sowohl der Schwefelsäure als der Baryterde sehr wichtig.

2. Schweflichte Säure.

Schweflichte Säure $\ddot{S}$ bildet sich beim Verbrennen des Schwefels,

57. Brennt Schwefel in Sauerstoffgas oder in freier Luft, so bildet er, indem er sich mit dem Sauerstoffgase verbindet, ein farbloses Gas, welches durch einen unangenehmen Geschmack und eigenthümlichen Geruch, der hinreichend genug als der des brennenden Schwefels bekannt ist, sich auszeichnet. Eingeathmet reizt die schweflichte Säure zum Husten, in gröfserer Quantität bewirkt sie Erstickung, in geringerer Quantität ist sie vollkommen unschädlich. Wird die Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen erhitzt, z. B. mit Kupfer, Quecksilber oder Silber, so giebt die eine Hälfte der Säure ein Drittel ihres Sauerstoffs an die Metalle ab, und die schweflichte Säure, welche dadurch entsteht, entweicht gasförmig.

wenn Schwefelsäure durch Kupfer, durch Quecksilber u. s. w. zersetzt wird, R und $2\dot{H}\dddot{S}$ $=\dot{R}\dddot{S}, 2\ddot{S}$ u. $2\dot{H}$.

100 Quecksilber
97 Schwfls. { 31,8 Schwf. / 47,4 Saurst. / 17,8 Wasser }
= { 147,5 schwfls. Quecksilboxd. { 39,6 Schwefls., d. Sst. 23,7 / 107,9 Qcksilboxd. - 7,9 } / 31,7 schweflichte Säure, d. Sst. 15,8. / 17,8 Wasser. }

Die schweflichte Säure bereitet man am bequemsten in einem Kolben, worin man Kupfer oder Quecksilber mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure übergiefst und über einer Spirituslampe erhitzt. Man läfst sie zuerst in eine Vorlage treten, und dann, um sie trocken zu erhalten, über Chlorcalcium streichen; den Apparat stellt man so zusammen, wie bei der Darstellung des Chlorschwefels (s. I, 1. §. 88. p. 81.). Die schweflichte Säure enthält jedoch immer etwas Schwefelsäure, so dafs man diese Bereitungsart nur anwenden darf, wenn man keiner chemisch reinen

nen schweflichten Säure bedarf. Chemisch rein erhält man sie, wenn man Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Schwefel mengt und erhitzt. Nimmt man auf 1 Th. Schwefel $5\frac{1}{2}$ Th. Braunstein, so bleibt Manganoxydul; nimmt man dagegen $1\frac{1}{3}$ Th. Braunstein, so bleibt Schwefelmangan zurück.

wenn Mangansuperoxyd mit Schwefel erhitzt wird.

100 Schwefel			199,4 schwflichte Sre. d. Sst. 99,4
542,7 Mangansupoxd. =	343,9 Mang. / 198,8 Saurst.	=	
			443,3 Manganoxydul - 99,4

100 Schwefel			99,7 schflicht. S. = 50 Schfl. / 49,7 Sst.
135,7 Mangansupoxd. =	86,0 Mangan / 49,7 Sauerst.	=	136,0 Schflmang. = 86,0 Mang. / 50 Schfl.

58. Mit der schweflichten Säure wird, wenn man sie auf diese Weise bereitet, ein wenig Schwefel übergeführt, der sich jedoch leicht daraus absetzt; da sie von Wasser absorbirt wird, mufs man sie über Quecksilber auffangen. Erkaltet man das Gas ungefähr bis —20°, so wird es tropfbar-flüssig, welches man sehr leicht bewirkt, wenn man das sich entwickelnde Gas durch ein mit Schnee umgebenes Rohr streichen läfst, und in ein Gefäfs, welches man in ein Gemenge von Chlorcalcium und Schnee stellt, hineinleitet. Die tropfbar-flüssige schweflichte Säure, welche man so erhält, ist sehr leichtflüssig, vollkommen farblos, hat ein specifisches Gewicht von 1,42, und kocht bei —10°. Will man sie in gröfserer Menge aufbewahren, so mufs man sie in einem starken Glase verdichten, dieses sorgfältig, während es in der kalten Mischung steht, verschliefsen, und den Stöpsel mit Bindfaden darauf befestigen; denn bei 15° beträgt der Druck ihrer Dämpfe schon drei Atmosphären. Am bequemsten bewahrt man sie in einer kleinen Kugel auf, indem man die sich entwickelnde schweflichte Säure in einer Kugel *e*, welche in der Mitte eines Rohres ausgeblasen ist, erkältet, und die beiden Enden des Rohres, noch während die Kugel *e* in der Mi-

Darstellung der flüssigen schweflichten Säure.



schung liegt, mit dem Löthrohre oder mit einer Spirituslampe zuschmilzt. Schweflichte Säure, vermittelst verdampfender Kohlensäure bis ungefähr — 80° erkältet, erstarrt. Da der Aether, welcher bei + 32° kocht, bei seinem Verdampfen schon eine sehr grofse Kälte hervorbringt, so ist es natürlich, dafs die flüssige schweflichte Säure diese Erscheinung noch viel auffallender zeigt. Umgiebt man eine Thermometerkugel mit Kattun, und tröpfelt die Säure darauf, so wird das Quecksilber fest. Ein Alkoholthermometer, worauf man auf ähnliche Weise die schweflichte Säure tröpfelt, zeigt —57°, und unter der Glocke der Luftpumpe — 68°, wenn man fortdauernd auspumpt; natürlich mufs die Temperatur der Atmosphäre bei diesen Versuchen ebenfalls niedrig sein.

Oxydation der schweflichten Säure.

59. Eine Auflösung der schweflichten Säure in Wasser erhält man, wenn man das Rohr, woraus die schweflichte Säure entweicht, in Wasser leitet; trocken mit Chlor, Jod oder Brom in Berührung gebracht, verändert sie sich nicht; läfst man Wasser hinzutreten, so verbindet sich der Wasserstoff desselben sogleich mit diesen Substanzen, und der Sauerstoff mit der schweflichten Säure zu Schwefelsäure. Sauerstoff und schweflichte Säure wirken trocken gleichfalls nicht auf einander, verbinden sich jedoch, obgleich langsam, wenn sie über Wasser aufbewahrt werden. Erhitzt man in einem Gemenge von schweflichter Säure und Sauerstoffgas, welches in einem gekrümmten Glasrohr (s. oben I, 2. p. 28.) über Quecksilber befindlich ist, Platinschwamm, so verschwindet ein Theil des Gasgemenges, indem sich wasserfreie Schwefelsäure bildet. Eine Auflösung eines schweflichtsauren Salzes nimmt gleichfalls rasch aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein schwefelsaures.

Bleichen mit schweflichter Säure

60. Verschiedene vegetabilische und animalische Stoffe verlieren durch die schweflichte Säure ihre Farbe, indem sie dem Farbestoffe entweder Sauerstoff entzieht und so die Farbe zerstört wird, oder indem sie sich damit verbindet und farblose Verbindungen bildet, auf ähnähnliche Weise, wie z. B. violette Pflanzenfarben mit

den Alkalien blaue Verbindungen liefern. Dieser letzte Fall scheint bei der Rose einzutreten, bei welcher die Schwefelsäure, indem sie die schweflichte Säure aus der gebleichten Rose austreibt, die Farbe wiederum herstellt. Beim Bleichen von wollenen Zeugen findet vielleicht das erstere statt.

im Großen

Das Bleichen mit schweflichter Säure geschieht in besonderen Kammern, in welche ein Gefäſs mit angezündetem Schwefel hineingestellt wird, nachdem man vorher die Zeuge angefeuchtet auf Stöcken hineingehangen hat, und darauf alle Oeffnungen der Kammer sorgfältig verschlieſst. Das Wasser, womit die Zeuge befeuchtet worden sind, absorbirt die durch das Verbrennen gebildete schweflichte Säure, und befördert die Einwirkung derselben auf die Zeuge. Räucherungen mit schweflichter Säure wendet man gegen Krätze und andere Hautkrankheiten an, wozu man die Apparate so einrichten muſs, daſs der Kopf des Kranken frei heraussieht, und er keine schweflichte Säure einathmen kann.

Darstellung schweflichtsaurer Salze.

61. Die schweflichte Säure hat nur eine sehr geringe Verwandtschaft zu den Basen. Von den meisten Säuren, z. B. von der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, wird sie aus ihren Verbindungen ausgetrieben; dagegen treibt sie wiederum die Kohlensäure aus, so daſs durch Zerlegung der kohlensauren Salze man sich die schweflichtsauren verschafft. Da man, um diese in hinreichender Menge zu erhalten, einer groſsen Menge schweflichter Säure bedarf, so wendet man zur Zerlegung der Schwefelsäure Holz an, dessen Sauerstoff und Wasserstoff sich mit einander zu Wasser verbinden, und dessen Kohle der Schwefelsäure ein Drittel ihres Sauerstoffs entzieht, so daſs die ganze Quantität der Schwefelsäure zerlegt wird, und Kohlensäure, schweflichte Säure und Wasser sich bilden. Dieselbe Darstellungsart kann man bei der Unterschwefelsäure anwenden. Einen Kolben *a*, welchen man in ein Sandbad stellt, füllt man zur Hälfte mit Holzstückchen, gieſst Schwefelsäure hinein, und ver-

Bereitung der Säure dazu in gröſserer Menge.

Schwefelsäure wird durch Kohle oder Holz zerlegt.



schliefst ihn mit einem doppelt durchbohrten Kork. In das eine Loch des Korkes steckt man ein Rohr, durch das die Gasarten in eine Flasche mit Wasser *i* gehen, aus der sie durch ein zweites Rohr *f* in ein gröfseres Gefäfs *h* geleitet werden. Durch das andere Loch des Korkes geht ein Rohr *l*, welches man zweimal umgebogen hat und mit einem Trichter versehen kann; in dieses Rohr giefst man Schwefelsäure hinein, wodurch die äufsere Luft abgesperrt wird. Sollte durch irgend einen Zufall eine Verstopfung in der Leitungsröhre statt finden, so kann das Gas durch dieses Rohr einen Ausweg nehmen, und findet eine Erkältung in dem Apparate statt, so kann die Flüssigkeit, in welche das Entbindungsrohr hineingeht, nicht in den Kolben zurücktreten, wenn die Höhe des Entbindungsrohres, von der Oberfläche der Flüssigkeit *h* an gerechnet, also die Entfernung von *n* bis *f*, zweimal so grofs ist, als die Entfernung der unteren Krümmung des Rohres *l* von der oberen; denn sobald das Wasser in dem Entbindungsrohre so hoch gestiegen ist, dafs es dem Gewichte der Schwefelsäure das Gleichgewicht hält, so wird, wenn der Druck innerhalb des Kolbens noch mehr abnimmt, die äufsere Luft die Schwefelsäure in den Kolben hineindrängen und durch das Rohr eindringen. Weil das Gelingen der Operation durch ein solches Rohr gesichert wird, so

pflegt man es ein Sicherheitsrohr zu nennen. Den Kork übergiefst man mit Gypsbrei (entwässertem Gyps, welchen man mit Wasser angerührt hat); nach kurzer Zeit wird dieser fest und bewirkt einen vollkommen luftdichten Verschlufs. Um ihn bequem und in einer recht dicken Lage herumgiefsen zu können, legt man um den Hals des Kolbens einen Papierstreifen, welchen man fest bindet, und giefst den Gypsbrei in die oberhalb des Korkes dadurch gebildete Tute; das Papier nimmt man wieder weg, wenn der Gyps fest geworden ist. Wenn der Kolben die gehörige Temperatur erreicht hat, so entwickelt sich sehr regelmäfsig ein Gemenge von Kohlensäure und schweflichter Säure. Leitet man dieses Gasgemenge in eine Auflösung von kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak, so bilden sich saure kohlensaure Salze und schweflichtsaure Salze; nachher wird aber die Kohlensäure durch die schweflichte Säure vollständig ausgetrieben. Da dabei ein starkes Aufbrausen statt findet, so mufs man das Entbindungsrohr in ein weites Glas, worin man die Auflösung des kohlensauren Salzes giefst, hineinleiten. Das schweflichtsaure Natron kann man, da es sehr gut krystallisirt, am leichtesten von Schwefelsäure ganz rein erhalten und zur Darstellung der in Wasser unlöslichen Verbindungen am besten anwenden.

Kohlensaure Salze werden durch schweflichte Säure zersetzt.

62. Die schweflichte Säure verbindet sich mit dem Kali in zwei Verhältnissen, zu einem neutralen und zu einem sauren Salze; mit den übrigen Basen aber nur in einem Verhältnisse, zu einem neutralen Salze. Die neutralen schweflichtsauren Alkalien ändern die rothen Pflanzenfarben in blaue um. Schweflichtsaures Natron, Kali und Ammoniak sind leicht löslich; die schweflichtsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, so wie die meisten übrigen schweflichtsauren Salze, sind in Wasser unlöslich, aber in wäfsriger schweflichter Säure löslich; die schweflichtsaure Bittererde ist in Wasser etwas löslich. Einige Metalloxyde werden durch die schweflichte

Eigenschaften der schweflichtsauren Salze.

Säure, indem sie sich dabei in Schwefelsäure umändert, schon bei der gewöhnlichen Temperatur reducirt, wie z. B. Goldoxyd; andere, wenn sie damit erwärmt werden, z. B. Silberoxyd und Quecksilberoxyd; andere verlieren nur einen Theil ihres Sauerstoffs, Eisenoxyd z. B. wird in Eisenoxydul, und Kupferoxyd in Kupferoxydul umgeändert. Die schweflichtsauren Salze sind nur von sehr geringem Interesse, so dafs sich selten eine Gelegenheit darbieten wird, späterhin etwas davon zu erwähnen.

Schweflichte Säure und Schwefelsäure, $\ddot{S}\dddot{S}^2$.

63. Läfst man zu wasserfreier Schwefelsäure schweflichtsaures Gas treten, so erhält man eine stark rauchende Flüssigkeit, welche so viel schweflichte Säure enthält, dafs der Sauerstoff derselben sich zu dem der Schwefelsäure wie 1 : 3 verhält.

Verbindung von Chlor und schweflichter Säure, $\overline{Cl}\ddot{S}$.

64. Setzt man ein Gemenge von gleichen Maafsen Chlor und schweflichter Säure in einem Gefäfs von weifsem Glase den Sonnenstrahlen zur wärmsten Jahreszeit aus, so verbinden sich beide Substanzen mit einander zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche auf dem Boden des Gefäfses sich ansammelt; durch Destillation über Quecksilber reinigt man sie; ihr specifisches Gewicht ist 1,659, ihr Kochpunkt 77°, ihr specifisches Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 4,665; mit Wasser zerlegt sie sich in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure, $\overline{Cl}\ddot{S}$ und $\dot{\overline{H}} = \overline{Cl}\,\overline{H}$ und $\dddot{S}$; sie besteht demnach aus gleichen Maafsen Chlor und schweflichter Säure. Ueber wasserfreie Baryt- und Kalkerde kann man sie ohne Veränderung destilliren. Leitet man zu dieser Substanz Ammoniakgas, so erhält man eine feste, nicht krystallisirte Masse, welche, der Luft ausgesetzt, zerfliefst, in Wasser und Alkohol sich leicht auflöst. Sie besteht aus $\overline{Cl}\ddot{S}\,2N\,6H$. Mit salpetersaurem Silber kann man die ganze Quantität Chlor, mit Platinchlorid, wenn man auch die Auflösung vorher mit Salzsäure versetzt hat, nur die Hälfte des Ammoniaks ausscheiden und mit einem Barytsalz keine Schwefelsäure.

Offenbar besteht die feste Masse aus einem Gemenge von Salmiak mit einem Amid, N3HHCl und S2O2HN, welche man jedoch bisher noch nicht hat von einander trennen können. Dieses Amid erhält sich unverändert in einer wässerigen Auflösung, gekocht, ändert es sich langsam in das gewöhnliche schwefelsaure Ammoniak um, indem es Wasser aufnimmt. Die Gegenwart einer Säure befördert die Zerlegung, kaustische Alkalien bewirken selbst bei der Kochhitze nur eine unbedeutende.

3. Unterschwefelsäure.

Pb2O u. S2O = PbOS3O.

65. Kommt schweflichte Säure mit Superoxyden in Berührung, so wird Schwefelsäure gebildet, indem das Superoxyd einen Theil seines Sauerstoffs abgiebt; braunes Bleioxyd z. B. und schweflichte Säure geben neutrales schwefelsaures Bleioxyd.

100 schweflichte Säure d. Sst. 49,86	= 472,54 schwfls. Bleiox. =	134,93 Schwfls. d. Sst. 74,79
372,54 Bleisuperoxyd d. Sst. 49,86		347,41 Bleioxd. d. Sst. 24,93

Darstellung des unterschwefelsauren Manganoxyduls.

Mn2O u. 2S4O = MnO2S5O.

66. Nur das Mangansuperoxyd macht in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Die Quantität schweflichter Säure, an welche es seinen Sauerstoff abgiebt, ist doppelt so grofs, als die, woran das Bleisuperoxyd dieselbe Menge abgiebt; dadurch entsteht eine Verbindung von Schwefel und Sauerstoff, welche gerade in der Mitte zwischen der Schwefelsäure und der schweflichten Säure liegt.

200 schweflichte Säure d. Sst. 99,72	= 336,07 unterschwfls Manganoxydul =	224,93 Unterschwefelsäure d. Sst. 129,65
136,07 Mangansuperoxd. d. Sst. 49,86		111,14 Manganoxydul d. Sst. 29,93

Das Resultat der Einwirkung der schweflichten Säure und des Mangansuperoxyds sollte also eigentlich nur neutrales unterschwefelsaures Manganoxydul sein; die Zerlegung erfolgt jedoch nie ganz auf diese Weise, indem nämlich stets ein Theil des Mangansuperoxyds, welcher

selbst ein Drittel der angewandten Menge betragen kann, durch Umstände, welche noch nicht gehörig ermittelt sind, auf ähnliche Weise, wie das Bleisuperoxyd, sich zur schweflichten Säure verhält und schwefelsaures Manganoxydul bildet.

Um schweflichte Säure und Mangansuperoxyd einwirken zu lassen, reibt man dieses zu einem sehr feinen Pulver, schüttet es in ein grofses offenes Gefäfs, übergiefst es mit Wasser, und läfst nun schweflichte Säure durch die Flüssigkeit hindurchströmen; man wendet dazu denselben Apparat wie zur Darstellung der schweflichtsauren Salze an.

Darstellung der unterschwefelsauren Baryterde.

67. Die Auflösung des schwefelsauren und unterschwefelsauren Manganoxyduls filtrirt man, und setzt so lange eine Auflösung von Schwefelbarium hinzu, dessen Bereitung ich beim Barium anführen werde, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Schwefel verbindet sich mit dem Mangan zu Schwefelmangan, welches, da es in Wasser unlöslich ist, niederfällt; das Barium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Manganoxyduls, und die gebildete Baryterde mit der Schwefelsäure und Unterschwefelsäure. Die schwefelsaure Baryterde fällt als unlöslich zu Boden, und die unterschwefelsaurn Baryterde bleibt in der Auflösung. Die Flüssigkeit, welche man von den unlöslichen Verbindungen durch Filtration trennt, wird abgedampft, und die unterschwefelsaure Baryterde durch Krystallisation daraus gewonnen.

der Unterschwefelsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S}$.

68. Aus der unterschwefelsauren Baryterde gewinnt man die Unterschwefelsäure, wenn man zu 100 Th. des Salzes, nachdem man es in Wasser aufgelöst hat, $18\frac{3}{4}$ Th. Schwefelsäure hinzusetzt; diese Menge reicht nämlich gerade hin, um mit der Baryterde schwefelsaure Baryterde zu bilden, welche man, da sie in Wasser und Säuren unlöslich ist, von der Auflösung der Unterschwefelsäure durch Filtration trennt.

Eigenschaften der Unterschwefelsäure.

Die Auflösung der Unterschwefelsäure kann man durch Abdampfen unter der Luftpumpe bis zu einem

specifischen Gewichte von 1,347 concentriren; versucht man sie stärker zu concentriren, so wird sie zerlegt, Schwefelsäure bleibt zurück, und schweflichte Säure entweicht. Sie bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, und wird weder von Chlor, noch von Salpetersäure in Schwefelsäure umgeändert.

Darstellung und Eigenschaften der unterschwefelsauren Salze.

69. Die unterschwefelsauren Salze erhält man, wenn man zu einer Auflösung von unterschwefelsaurer Baryterde eine Auflösung eines schwefelsauren Salzes so lange hinzusetzt, als noch eine Fällung entsteht; es fällt schwefelsaure Baryterde nieder, und aus der Auflösung gewinnt man das unterschwefelsaure Salz durch Auflösen und Krystallisiren. Will man eine Basis mit der Unterschwefelsäure verbinden, deren schwefelsaures Salz unlöslich oder wenig löslich ist, z. B. Strontianerde, Silberoxyd oder Bleioxyd, so fällt man die Baryterde aus dem unterschwefelsauren Salze zuerst mit Schwefelsäure, und löst in der Unterschwefelsäure die reine Basis oder die kohlensaure Verbindung derselben auf. Die Alkalien und alkalischen Erdarten bilden nur neutrale Verbindungen mit der Unterschwefelsäure, die die Pflanzenfarben nicht verändern. Alle unterschwefelsauren Salze sind leicht löslich in Wasser, und mit wenig Ausnahmen kann man sie in schönen und gut bestimmbaren Krystallen erhalten; da sie durch diese Eigenschaft für die Krystallographie von Wichtigkeit sind, so werde ich nur in dieser Hinsicht wieder darauf zurückkommen.

4. Unterschweflichtsaure Schwefelsäure.

70. Diese Säure ist noch sehr wenig studirt, welches wahrscheinlich daher kommt, dafs man sie nach der zu ihrer Darstellung angegebenen Methode nicht mit Sicherheit erhält, so dafs man eigentlich nur das Kalisalz derselben kennt. Dieses wurde erhalten, indem man eine Auflösung von saurem schweflichtsaurem Kali, der man noch ungelöste Krystalle zusetzte, 3—4 Tage lang mit Schwefelblumen in einem Kolben bei einer Temperatur,

welche die Siedehitze des Wassers nicht erreichte, digerirte. Die Operation war vollendet, wenn die gelbe Farbe, welche die Auflösung im Anfange derselben hat, verschwunden ist. Die heifs filtrirte Auflösung liefs man krystallisiren und die Krystalle reinigte man durch Umkrystallisiren. Sie sind farblos, verändern sich nicht an der Luft und haben eine vom unterschwefelsauren Kali verschiedene Krystallform. Erhitzt geben sie kein Wasser ab; schweflichte Säure entweicht, Schwefel verdichtet sich in den kältern Theilen des Gefäfses und neutrales schwefelsaures Kali bleibt zurück. Bestimmt man diese Produkte, so findet man, dafs 1 Th. Schwefel (S) als Schwefel sich ausgeschieden hat, 1 Th. als schweflichte Säure ($\dot{S}$) fortgegangen ist und 1 Th. als Schwefelsäure ($\dddot{S}$) beim Kali zurückgeblieben ist. Ein Theil der Säure, welche mit dem Kali verbunden ist, besteht demnach aus 3 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff, S^3O^5, was auch noch dadurch bestätigt wird, dafs, wenn man die Säure durch Chlor oxydirt, man dreimal so viel Schwefelsäure erhält, als in dem beim Glühen zurückgebliebenen Kali enthalten ist.

Darstellung der Säure S^3O^5.

Das Kalisalz ist leicht auflöslich in Wasser, die Auflösung reagirt neutral; es zersetzt sich in der Auflösung um so schneller, je höher die Temperatur ist; in Alkohol ist es unlöslich, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen sogleich die Säure, Salzsäure wirkt nur darauf ein, wenn sie damit erwärmt wird, indem sich Schwefel ausscheidet. Ein unlösliches Salz dieser Säure ist nicht bekannt, um die Säure darzustellen, mufs man das Kali an Ueberchlorsäure binden, welche damit ein sehr schwer lösliches Salz giebt, das sich ausscheidet; versucht man sie zu concentriren, so wird etwas schweflichte Säure frei und Schwefel setzt sich ab.

5. Unterschweflichte Säure.

Schweflichtsaures

71. Kocht man eine Auflösung von krystallisirtem schweflichtsauren Natron, oder von einem andern schwef-

ichtsauren Salze, so lange mit einem Ueberschusse von Schwefel ein, bis dieser schmilzt, so hat sich die schweflichte Säure, indem sie Schwefel aufnahm, in eine neue Säure umgeändert, in die unterschweflichte Säure, deren Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erdarten die Pflanzenfarben nicht verändern; das unterschweflichtsaure Natron erhält man leicht krystallisirt, wenn man die mit Schwefel eingedampfte Auflösung des schweflichtsauren Natrons in etwas Wasser auflöst und krystalliren läfst.

Natron mit Schwefel gekocht giebt unterschweflichtsaures Natron.
NaOS2O u. S =NaO2S2O.

72. Die unterschweflichte Säure kann nicht aus ihren Verbindungen, ohne dafs sie sich zersetzt, ausgeschieden werden; setzt man eine stärkere Säure z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, zu einem unterschweflichtsauren Salze hinzu, so bleibt zwar die Auflösung einige Augenblicke klar, gleich nachher aber trübt sie sich, Schwefel setzt sich ab, und schweflichte Säure entweicht, die man sogleich durch den Geruch erkennt. Von der Kohlensäure und schweflichten Säure werden die unterschweflichtsauren Salze nicht zersetzt.

Die unterschweflichte Säure kann nicht für sich existiren.

73. Die unterschweflichte Säure bildet sich bei verschiedenen Gelegenheiten auf eine so interessante Weise, dafs ich die wichtigsten Erscheinungen, welche dabei statt finden, anführen werde.

Legt man ein Stückchen Zink in wäfserige schweflichte Säure, so löst es sich darin auf, ohne dafs eine Gasentwickelung statt findet. Setzt man zu dieser Auflösung Salzsäure hinzu, so scheidet sich Schwefel aus; es hatte sich also unterschweflichtsaures Zinkoxyd gebildet. Dampft man die Auflösung ein, so erhält man Krystalle von schweflichtsaurem Zinkoxyd, welches in schweflichter Säure gelöst war, und das unterschweflichtsaure Zinkoxyd bleibt in der Auflösung zurück; es bildet sich also bei der Auflösung des Zinks unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd, und zwar in einem Verhältnifs, dafs in jedem der beiden Salze gleich viel Zinkoxyd enthalten ist.

Zink und schweflichte Säure geben unterschweflichtsaures und schweflichtsaures Zinkoxyd.

Schwefelnatrium u. s. w. geben an der Luft Metalloxyde und unterschweflichtsaure Salze.

74. Setzt man eine Auflösung von Schwefelnatrium, Schwefelkalium, Schwefelbarium und Schwefelstrontium der freien Luft aus, so verbinden sie sich mit dem Sauerstoff derselben, der Schwefel bildet unterschweflichte Säure, und die Metalle oxydiren sich; die Hälfte des Oxyds verbindet sich mit der unterschweflichten Säure zu einem neutralen Salze, und die andere, welche im Beginn frei in der Auflösung sich befindet, zieht nach und nach Kohlensäure aus der Luft an und verwandelt sich in ein kohlensaures Salz.

2 • Na S u. 4 O = Na O u. Na O 2S 2O.

Kali u. s. w., mit Schwefel gekocht, geben Schwefelmetalle und unterschweflichtsaure Salze.

75. Wird Kali, Natron, Lithion, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde mit überschüssigem Schwefel gekocht, so findet eine Zersetzung statt. Das Metalloxyd zerfällt in drei Theile; zwei Theile davon geben Sauerstoff ab, welcher sich mit dem Schwefel zu unterschweflichter Säure verbindet, die sich mit dem dritten Antheile zu einem neutralen Salze vereinigt, und das Metall verbindet sich mit dem Schwefel zur höchsten Schwefelungsstufe. Beim Kalium sind in dieser fünfmal so viel Schwefel enthalten, als in der niedrigsten Schwefelungsstufe, welche dem Oxyde entspricht.

3 • KO u. 12S = 2 • K 5S u. KO 2S 2O.

Hat die atmosphärische Luft zu einer Auflösung dieser Verbindungen in Wasser freien Zutritt, so setzt sich Schwefel ab, und die Auflösung enthält zuletzt nur ein unterschweflichtsaures Salz; läfst man schweflichte Säure durch eine Auflösung dieser Verbindung streichen, so wird sie so lange absorbirt, bis das Schwefelmetall in ein unterschweflichtsaures Salz umgeändert ist.

Eigenschaften der unterschweflichtsauren Salze.

76. Die unterschweflichtsauren Salze sind, wenige ausgenommen, leicht in Wasser löslich, die unterschweflichtsaure Baryterde ist wenig darin löslich und das unterschweflichtsaure Bleioxyd bedarf mehr als 2000 Theile zu seiner Auflösung. Viele derselben erhält man in gut bestimmbaren Krystallen, z. B. das Natron und Kalksalz; das Kalisalz zerfliefst an der Luft. Einige, wie das unterschweflichtsaure Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd bilden mit andern Salzen eine grofse Anzahl

Doppelsalze, von denen einige gut krystallisiren. Mit einigen Basen, z. B. mit Quecksilberoxyd, kann man die unterschweflichte Säure gar nicht verbinden, weil sie sich damit zersetzt, mit andern, z. B. mit dem Silberoxyd, zersetzt sie sich erst, wenn man ihre Verbindung damit erwärmt. Die wichtigsten dieser Salze, z. B. das Natronsalz, werden bei den Basen aufgeführt werden. Das unterschweflichtsaure Kali verbindet sich mit vielen unterschweflichtsauren Salzen zu Doppelsalzen, z. B. mit dem unterschweflichtsauren Silberoxyd. Für sich wird unterschweflichtsaures Silberoxyd, besonders wenn es ein wenig erwärmt wird, in Schwefelsäure und Schwefelsilber zerlegt; einige andere Metallsalze erleiden eine ähnliche Zersetzung.

Die Zusammensetzung der Säuren des Schwefels und der Salze dieser Säuren.

Bestimmung der Zusammensetzung der Schwefelsäure und ihrer Salze,

77. Beim Blei wird angeführt werden, wie man sich reines Bleioxyd verschafft; reducirt man dieses durch Wasserstoff, nach einer Methode, die ich schon früherhin angeführt habe (s. I, 1. p. 35.), so findet man, dafs 100 Th. Blei mit 7,725 Th. Sauerstoff verbunden sind. Setzt man zu reinem Bleioxyd Schwefelsäure im Ueberschufs hinzu und glüht die ganze Masse, so geht die Schwefelsäure fort, welche sich nicht chemisch mit dem Blei verbindet. 107,725 Th. Bleioxyd mit Schwefelsäure übergossen, geben nach dem Glühen 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd, worin also 38,715 Th. Schwefelsäure enthalten sind. Nimmt man nun eine gewogene Menge Schwefelblei und oxydirt es mit rauchender Salpetersäure, so wird es in neutrales schwefelsaures Blei umgeändert; dieses wird geglüht und gewogen. Zieht man das Gewicht des angewandten Schwefelbleies von dem des schwefelsauren Bleioxyds ab, so erhält man die Quantität des Sauerstoffs, wodurch das Blei und der Schwefel oxydirt worden sind. Aus diesem Versuche findet man, dafs, um 146,44 Th. schwefelsaures Bleioxyd zu bilden, 115,54 Th. Schwefelblei nöthig sind, wel-

che also (146,44 — 115,54) 30,90 Th. Sauerstoff auf-
men; von diesem verbinden sich 7,725 Th. Sauerstoff m
100 Th. Blei zu Bleioxyd, und 23,175 Th. Sauerstoff m
15,54 Th. Schwefel zu Schwefelsäure. Durch eine ei
fache Rechnung findet man hieraus, wie viel Sauerst
sich mit 100 Th. Schwefel verbindet, wie viel Sauerst
in 100 Th. Schwefelsäure enthalten ist, und wie sich d
Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis in d
neutralen schwefelsauren Salzen verhält.

15,54 : 23,175 :: 100 : 149,13
38,715 : 23,175 :: 100 : 59,86
7,725 : 23,157 :: 1 : 3.

der sauren und basischen,

In den sauren und basischen Verbindungen hat m
die Menge der Schwefelsäure, indem man sie mit Ba
erde verbindet, bestimmt. Die schwefelsaure Baryte
besteht aus 34,37 Th. Schwefelsäure und 65,63 Th. B
ryterde; wie man ihre Zusammensetzung ermittelt h
werde ich beim Barium anführen.

der schweflichten Säure und ihrer Salze,

78. Uebergiefst man schweflichtsaure Baryterde m
rauchender Salpetersäure, so wird die schweflichte Sä
zu Schwefelsäure oxydirt; sie beträgt gerade so viel, d
die Baryterde damit die neutrale Verbindung bildet. B
stimmt man, wie viel die schweflichtsaure Baryterde
Gewicht zunimmt, wenn sie sich in schwefelsaure Bar
erde umändert, so erhält man die Sauerstoffmenge, w
che die schweflichte Säure, um Schwefelsäure zu bild
aufnimmt; sie beträgt darnach die Hälfte von der, wel
sie schon enthält.

100 schweflichts. Baryterde } 107,363 schwe- { 70,46 Baryterde d. Sst. 7,
Salpetersäure } fels. Baryterde. { 36,80 Schwefels. - 22,

Zugleich folgt aus diesem Versuche, dafs der Sau
stoff der Säure zu dem Sauerstoff der Basis in den ne
tralen schweflichtsauren Salzen sich wie 1 zu 2 verh
Mit diesem Resultate stimmt auch das specifische Gewi
der schweflichten Säure überein, wenn man dabei berü
sichtigt, dafs es etwas zu hoch ausfällt, weil bei de
Temperatur, wobei es bestimmt worden ist, das schwe

tsaure Gas nicht ganz dem Mariotteschen Gesetze terworfen ist. Das specifische Gewicht hat man nämh zu 2,247 gefunden; wenn das Sauerstoffgas die Quanit Schwefel, womit es sich nach dem oben angeführten rsuche verbindet, aufnimmt, ohne sein Volumen zu ändern, so hätte es 2,2116 betragen sollen. Directe rsuche über Verbrennung des Schwefels im Sauerstoff ren gleichfalls zu demselben Resultat. Man wendet zu eine Verbindung von Schwefel und Quecksilber, den nober an, welche man (s. oben I, 2. p. 28.) auf ähnliche 'eise in Sauerstoffgas, wie das Kalium in das Stickstoffydulgas, hineinbringt, und darin viel stärker als den reinen hwefel, ehe eine Verflüchtigung statt findet, erhitzen an; der Schwefel verbindet sich dabei mit dem Sauerff, bildet schweflichte Säure, und das Quecksilber wird tallisch ausgeschieden. Aus 100 M. Sauerstoff hat man der gewöhnlichen Temperatur 97 M. schweflichter ure erhalten. Würde man diesen Versuch bei einer mperatur von 40° anstellen, so würde man aus 100 M. uerstoff 100 M. schweflichte Säure erhalten, weil bei ser Temperatur die schweflichte Säure schon dem Maotteschen Gesetze folgt.

Verschiedene schwefelsaure Salze zerlegen sich bei ner starken Rothglühhitze, z. B. schwefelsaures Kupferyd, in Kupferoxyd, welches zurückbleibt, und in Sauerff und schweflichte Säure, welche entweichen. Fängt n das Gemenge über Quecksilber auf und bringt was Kalihydrat hinein, so werden dadurch von Th. des Gasgemenges 2 Th. absorbirt, welche schwefhte Säure sind, und 1 Th. Sauerstoffgas bleibt zurück.

der Unterschwefelsäure und ihrer Salze,

79. Glüht man unterschwefelsaure Baryterde, so tweicht schweflichte Säure, und schwefelsaure Barytde bleibt zurück.

0 unterschwefels. Baryterde	78,42 schwefls. Baryterde	51,46 Baryterde	d. Saurst. 5,38
		26,96 Schwfls.	d. Saurst. 16,14
			d. Schwf. 10,82
	21,58 schweflichte Säure	d. Saurst. 10,76	
		d. Schwf. 10,82.	

Die Unterschwefelsäure enthält also auf 21,64 Th. Schwefel 26,90 Th. Sauerstoff, oder auf 100 Th. Schwefel 124,28 Th. Sauerstoff, und die neutralen unterschwefelsauren Salze sind so zusammengesetzt, daſs der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 5 : 1 sich verhält. Dieses Resultat wird noch durch die Oxydation der unterschwefelsauren Baryterde durch Salpetersäure bestätigt. Ein Theil der gebildeten Schwefelsäure bleibt mit der Baryterde als unlösliche Verbindung zurück, die andere Hälfte löst sich in dem darauf gegossenen Wasser auf, und kann durch Filtration von dem unlöslichen Salze getrennt und durch ein Baryterdesalz gefällt werden. Die zuerst erhaltene Menge schwefelsaurer Baryterde wiegt genau eben so viel, als die zweite.

der unterschweflichten Säure und ihrer Salze.

80. Da die neutralen schweflichtsauren Salze sich in unterschweflichtsaure, blos dadurch, daſs mehr Schwefel hinzukommt, umändern, so braucht man, um ihre Zusammensetzung zu ermitteln, nur die Quantität des hinzugekommenen Schwefels zu bestimmen. Oxydirt man unterschweflichtsaure Baryterde vermittelst der Salpetersäure, und bestimmt dann die Menge der Schwefelsäure, wie beim unterschwefelsauren Baryt, so findet man, daſs die Schwefelsäure, welche mit der Baryterde verbunden zurückbleibt, eben so viel beträgt, als die, welche in der Flüssigkeit sich auflöst, und die gebildete Schwefelsäure ist also bei derselben Menge Baryterde doppelt so groſs, als wenn man schweflichtsauren Baryt oxydirt; folglich kommt zur schweflichten Säure, wenn sie in unterschweflichte Säure umgeändert wird, noch eben so viel Schwefel hinzu, als sie enthält, und es sind also 100 Th. Schwefel mit 49,71 Th. Sauerstoff darin verbunden. Da die neutralen schweflichtsauren Salze sich, indem sie Schwefel aufnehmen, in unterschweflichtsaure verändern, so verhält sich in diesen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2.

Aus dem specifischen Gewichte des Schwefelgases ergeben sich folgende Verhältnisse:

Wie sind die Säuren des Schwefels dem Maafse nach zusammengesetzt?

M. Schw.fgas + 3 M. Sauerst. = 2 M. gasförm. Schwefelsäure,
- - + $2\frac{1}{2}$ - - = Unterschwefelsäure,
- - + 2 - - = 2 M. gasförm. schweflichte S.
- - + $1\frac{2}{3}$ - - = unterschweflichtsaure Schwefels.
- - + 1 - - = unterschweflichte Säure.

III. Selen und Sauerstoff.

1. Selenichte Säure = 100 Selen + 40,436 Sauerstoff.
2. Selensäure = - + 60,654 -

1. Selenichte Säure.

Darstellung der selenichten Säure, $\ddot{Se}$,

81. Erhitzt man Selen in einem offenen Rohr, so entzündet es sich, und in dem kälteren Theile des Rohres setzt sich selenichte Säure in Krystallen an. Am bequemsten erhält man sie, wenn man Selen mit Salpetersäure übergiefst und erwärmt; ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Operation.

Eigenschaften derselben.

Dampft man die erhaltene Auflösung ab, so bleibt die selenichte Säure als eine weifse Masse zurück, welche stärker erhitzt sich subliniren läfst, ohne vorher zu schmelzen; sie hat im gasförmigen Zustande ganz die gelblichgrüne Farbe des Chlorgases, und setzt sich an die kälteren Theile des Apparates in langen Prismen an. Diese Krystalle enthalten kein Wasser, ziehen schnell aus der Luft Feuchtigkeit an, und verbinden sich damit ohne zu zerfliefsen. In Wasser ist die selenichte Säure sehr leicht löslich. Das specifische Gewicht der gasförmigen selenichten Säure hat man zu 4,0 gefunden; 1 M. derselben enthält daher 1 M. Sauerstoffgas.

Reduction durch schweflichte Säure.

82. Durch verschiedene Metalle, z. B. durch Zink oder Eisen, wird die selenichte Säure aus ihrer Auflösung gefällt, indem sie ihren Sauerstoff abgiebt. Schweflichte Säure reducirt die selenichte Säure am leichtesten. Man setzt zu ihrer Auflösung oder zu der Auflösung eines selenichtsauren Salzes zuerst Salzsäure, und dann schweflichtsaures Ammoniak oder Natron hinzu; die ausgetriebene schweflichte Säure verwandelt sich auf Kosten der selenichten Säure in Schwefelsäure und das Selen scheidet sich aus der kalten Flüssigkeit als dunkelrother Niederschlag aus, welcher beinahe schwarz erscheint, wenn

man die Flüssigkeit erwärmt und kocht, wodurch das Selen zusammenbackt. Nur durch Kochen wird das Selen vollständig ausgefällt.

Selenichtsaure Salze.

83. Die selenichte Säure hat grofse Verwandtschaft zu den Basen; der Salpetersäure entzieht sie das Silberoxyd und das Bleioxyd, der Schwefelsäure steht sie jedoch in dieser Hinsich nach. Mit den Alkalien verbindet sie sich in drei verschiedenen Verhältnissen, zu einer neutralen und zu zwei sauren Verbindungen. Mit den alkalischen Erden verbindet sie sich zu einer neutralen und zu einer sauren Verbindung, welche alle löslich sind; das saure selenichtsaure Natron krystallisirt sehr gut, was bei den übrigen nicht der Fall ist. Mit den meisten anderen Metalloxyden, z. B. dem Bleioxyd, dem Silberoxyd, verbindet sie sich nur zu einer neutralen Verbindung, mit dem Kupferoxyd jedoch auch zu einer basischen. Man erhält diese Salze, wenn man zu den Basen selbst oder ihren kohlensauren Verbindungen die selenichte Säure hinzusetzt; die unlöslichen Verbindungen stellt man am bequemsten dar, wenn man eine Auflösung der verschiedenen Salze mit einer Auflösung eines selenichtsauren Alkali's fällt. Die meisten dieser neutralen selenichtsauren Salze, z. B. die der Erdarten, sind unlöslich; die sauren sind löslich. In den neutralen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 2, in den sauren wie 1 : 4, und in der zweiten Reihe der sauren Verbindung, welche die Alkalien bilden, wie 1 : 8. Das selenichtsaure Ammoniak wird, wenn es erhitzt wird, in Wasser und Stickstoffgas zerlegt, wobei zugleich Ammoniak entweicht.

2. Selensäure.

Darstellung der Selensäure, $\dddot{Se}$.

84. Die Selensäure bildet sich, wenn Selen oder Selenverbindungen mit einem salpetersauren Salze, besonders mit salpetersaurem Kali oder Natron, geglüht werden; die Salpetersäure giebt an das Selen einen Theil ihres Sauerstoffs ab, und die Verwandtschaft des Kali's oder Natrons zu der sich bildenden Selensäure bewirkt,

lafs diese höchste Oxydationsstufe gebildet wird. Um
ie rein zu erhalten, löst man Selen in überschüssiger
Salpetersäure auf, und setzt, um jede Spur von Schwe-
elsäure zu trennen, zur Auflösung der selenichten
Säure salzsauren Baryt hinzu; dann sättigt man die
Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, welches frei von
Schwefelsäure sein mufs. Die Auflösung wird nun
ur Trockne abgedampft; das selenichtsaure und sal-
etersaure Natron, die man so erhalten hat, schmilzt man
iber der Spirituslampe in einem porzellanenen Gefäfse,
ınd trennt das selensaure Natron durch Krystallisation.
Das selensaure Natron löst man wieder auf, läfst es noch
inmal krystallisiren, und es ist dann vollkommen rein;
m die Selensäure daraus zu gewinnen, fällt man es mit
alpetersaurem Bleioxyd. Das rein ausgewaschene selen-
aure Bleioxyd, das im Wasser eben so unlöslich als das
chwefelsaure ist, übergiefst man mit Wasser und zersetzt
s durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wel-
hes das Bleioxyd in Schwefelblei verwandelt und die
elensäure nicht zersetzt; die Flüssigkeit, welche die Se-
nsäure aufgelöst enthält, wird filtrirt und etwas einge-
ocht, damit, wenn sie etwas Schwefelwasserstoff enthält,
ieser ausgetrieben wird. Dafs sie rein von fixen Be-
andtheilen sei, erkennt man leicht daran, dafs sie sich
ıne Rückstand verflüchtigt; wenn sie, mit Chlorwasser-
offsäure gekocht, keinen Niederschlag mit salzsaurem
aryt giebt, ist sie rein von Schwefelsäure; enthält sie
ılpetersäure, so geht diese bei der Concentration fort.

Selensäure und Wasser.

85. Die Selensäure, welche man durch Concen-
ation dieser Flüssigkeit erhält, bildet eine vollkommen
rblose Flüssigkeit, welche bis 280° C. erhitzt werden
ınn, ohne bedeutend zersetzt zu werden. Jenseits die-
r Temperatur fängt die Zersetzung an und findet bei
0° C. mit vieler Heftigkeit statt; sie zersetzt sich in
uerstoff und selenichte Säure. Selensäure bis 165° C.
ıitzt, hatte ein specifisches Gewicht von 2,524, bis 267°
n 2,60, bis 285° von 2,625; diese enthält jedoch schon

etwas selenichte Säure. Die Selensäure, wie man sie nach der angeführten Methode erhält, ist wasserhaltig, die Quantität des Wassers ist jedoch schwer zu bestimmen; schon unter 280° fängt sie an, sich etwas zu zersetzen. Eine Säure, die über 280° erhitzt worden war, und deren Gehalt an selenichter Säure abgezogen wurde, enthielt 84,21 Th. Selensäure und 15,75 Th. Wasser; verhält sich der Sauerstoff des Wassers zu dem der Säure wie 1 : 3, so enthalten 100 Th. derselben 87,62 Th. Säure und 12,28 Th. Wasser. Unstreitig zersetzt sich die Selensäure schon, ehe sie die letzten Antheile des zu dieser Verbindung gehörenden Wassers verloren hat, und verhält sich, wie die Schwefelsäure sich verhalten würde, wenn diese sich schon bei 280° zersetzte, da sie erst bei 326° so viel Wasser verloren hat, daſs eine wasserhaltige Säure entsteht, die den neutralen schwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt ist. Man erhält diese Säure gleichfalls, wenn man Selen mit etwas Wasser übergieſst und Chlorgas langsam durch ein Rohr bis auf das Selen unter dem Wasser so lange leitet, bis es vollständig aufgelöst ist, dann die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und Chlor im Ueberschuſs hineinleitet. Auch wenn man zu einer Auflösung von selenichtsaurem Kali kaustisches Kali hinzusetzt und Chlor hineinleitet, erhält man selensaures Kali. Jedoch kann man, da man durch Abdampfen die Salzsäure nicht austreiben kann, weil sie bei einer erhöhten Temperatur die Selensäure zersetzt, diese Methode, um reine concentrirte Selensäure zu erhalten, nicht benutzen.

Eigenschaften der Selensäure.

86. Die Selensäure hat eine groſse Verwandtschaft zum Wasser, und erhitzt sich damit eben so stark, als die Schwefelsäure. Gegen Schwefelwasserstoff verhält sie sich wie die Schwefelsäure; sie wird nicht davon zersetzt. Man kann sich deſswegen des Schwefelwasserstoffs bedienen, um sie aus ihren Verbindungen mit Bleioxyd, oder besser noch aus ihrer krystallisirten und in Wasser löslichen Verbindung mit Kupferoxyd auszuscheiden.

gegen Chlorwasserstoffsäure verhält sie sich ganz eigenthümlich: wird sie damit gekocht, so wird selenichte Säure und Chlor gebildet. Chlorwasserstoffsäure und Selensäure verhalten sich eben so, wie ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure; sie lösen Gold und Platina auf. Die Selensäure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas, und Kupfer unter Bildung von selenichter Säure auf; sie löst gleichfalls Gold, aber nicht Platina auf. Schweflichte Säure wirkt durchaus nicht auf Selensäure, statt dafs sie dagegen die niedrigere Oxydationsstufe leicht reducirt. Will man daher Selen aus einer Flüssigkeit, die Selensäure enthält, ausscheiden, so mufs man dieselbe zuerst mit Chlorwasserstoffsäure kochen, und alsdann schweflichte Säure zusetzen.

Die Selensäure steht nur der Schwefelsäure an Verwandtschaft zu den Basen etwas nach, so dafs z. B. die selensaure Baryterde nicht vollkommen durch Schwefelsäure zerlegt wird; sie gehört folglich zu den stärksten Säuren.

Die selensauren Salze sind wie die schwefelsauren Salze zusammengesetzt,

87. Die Selensäure und die selensauren Salze sind dadurch besonders wichtig geworden, dafs die Säure selbst sowohl, als die Salze derselben nach denselben Verhältnissen zusammengesetzt sind, wie die Schwefelsäure und die schwefelsauren Salze, so dafs für jedes schwefelsaure Salz ein entsprechendes selensaures existirt. Die selensauren Salze sind aufserdem den schwefelsauren in ihren Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit in Wasser, so ähnlich, dafs sich bei ihnen alle Erscheinungen, welche man bei den schwefelsauren Salzen beobachtet hat, nur mit einigen wenig wesentlichen Modificationen, wiederholen. Aufserdem hat jedes selensaure Salz dieselbe Krystallform, wie das entsprechende schwefelsaure, so dafs diese Salze den besten und sichersten Beweis darbieten, dafs gleiche Krystallformen eine Zusammensetzung nach denselben Verhältnissen anzeigen. Beim selensauren Kali z. B. hatte man dieselbe Form beobachtet, wie beim

haben ähnliche Eigenschaften

und dieselbe Krystallform.

schwefelsauren; aus dieser Gleichheit der Form konnte man schliefsen, dafs der Sauerstoff des Kali's zum Sauerstoff der Säure, wie in dem schwefelsauren Salze, sich wie 1 : 3 verhalte, und dafs die Säure 3 Proportionen Sauerstoff enthalte. Man konnte im Voraus bestimmen, welche selensaure Salze man krystallisirt erhalten kann, und mit welchen Formen; die Darstellung der Salze selbst bestätigte jedesmal, was man vermuthet hatte. Da die selensauren Salze in dieser Hinsicht ein besonderes Interesse haben, so werde ich in dem physikalischen Theil, worin der Zusammenhang zwischen der Form und der Zusammensetzung der Körper abgehandelt werden wird, auf sie wieder zurückkommen. Man nennt die Substanzen, welche dieselbe Krystallform haben, isomorph.

Das Selenoxyd.

88. Aufser der Selensäure und selenichten Säure existirt noch eine Oxydationsstufe des Selens, das Selenoxyd, welches zugleich mit der selenichten Säure, wenn Selen in atmosphärischer Luft erhitzt wird, sich bildet. Der eigenthümliche Rettiggeruch, welchen das Selen alsdann verbreitet, rührt von diesem Oxyde her. Es ist gasförmig; geschüttelt mit Wasser, nimmt dieses etwas davon auf, und erhält dadurch gleichfalls den Rettiggeruch. Mit Alkalien oder Säuren verbindet es sich nicht.

Zusammensetzung der Säuren des Selens und ihrer Salze.

Zusammensetzung der selenichten Säure,

89. 100 Th. Selen, welche man im Ueberschufs mit Chlor behandelt hat, geben 279 Th. Chlorselen; bringt man dazu Wasser, so erhält man nur selenichte Säure und Chlorwasserstoffsäure, und findet daraus, nach einer schon früher angeführten Berechnungsmethode (s. I, 1. p. 86), dafs sich 100 Th. Selen mit 40,436 Th. Sauerstoff verbinden. Bestimmt man im neutralen selenichtsauren Baryt den Baryt mit Schwefelsäure, so findet man, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2 sich verhalte.

der Selensäure und ihrer Salze.

90. Wird wasserfreies selensaures Natron mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, und die gebildete selenichte Säure durch schweflichtsaures Ammoniak zerlegt, so erhält man das Selen ausgeschieden. Dampft man die davon filtrirte Auflösung ab, nachdem man etwas Schwefelsäure hinzugesetzt hat, und glüht den Rückstand, so erhält man schwefelsaures Natron, worin man die Menge Natron durch andere Versuche kennt; was Natron und Selen weniger wiegen, als das angewandte Salz, ist Sauerstoff, welcher mit dem Selen zu Selensäure verbunden war. Aus einem solchen Versuch fand man, daſs 100 Th. Selen mit 60,6 Th. Sauerstoff verbunden waren, und daſs der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure sich wie 1 : 3 verhalte. In der selenichten Säure und in der Selensäure verhalten sich also die Sauerstoffmengen, welche mit derselben Menge Selen verbunden sind, wie 2 : 3.

IV. Phosphor uud Sauerstoff.

1.	Phosphorsäure	= 100 Phosphor	+	127,458	Sauerstoff.
2.	Phosphorichte Säure	= -	+	76,475	-
3.	Unterphosphorichte Säure	= -	+	25,492	-
4.	Phosphoroxyd	= -	+	16,994	-

1. Phosphorsäure.

Darstellung der wasserfreien Phosphorsäure, $\dddot{P}$.

91. Wenn man in einem langen Rohre, das an beiden Enden offen ist, ein kleines Stückchen Phosphor, welches man in das eine Ende hineingelegt hat, verbrennt, indem fortdauernd die Luft durch dieses Rohr streicht, so setzt sich eine weiſse, dem Spinngewebe ähnliche Masse an die Wände des Rohres an, welche sich, wenn die Luft vollkommen trocken war, von einer Stelle zur andern verflüchtigen läſst. Diese weiſse Substanz ist wasserfreie Phosphorsäure, wenn atmosphärische Luft, wasserfreie phosphorichte Säure dagegen, wenn Phosphor im Ueberschuſs vorhanden war. Will man wasserfreie Phosphorsäure in gröſserer Menge bereiten, so entzündet man ein Stückchen Phosphor, welches man in ein Porzellanschälchen auf einem groſsen Porzellanteller, über den man

eine grofse Glasglocke stellt, gelegt hat. Um die Feuchtigkeit zu entfernen, kann man noch vorher unter der Glocke eine Schaale mit Schwefelsäure eine Zeitlang stehen lassen. Wenn das Stückchen Phosphor verbrannt ist, trägt man ein neues ein und lüftet von Zeit zu Zeit die Glocke, um atmosphärische Luft zuzulassen. Freier von Wasser erhält man die Phosphorsäure, wenn man einen grofsen Glaskolben zur Verbrennung des Phosphors anwendet. Man verschliefst ihn mit einem Kork, durch den ein dünnes Porzellanrohr *a* hindurchgeht, an welches man unten mit Platindrähten eine Porzellanschaale *c* aufhängt, in die man Phosphorstückchen durch das Rohr *a*, welches man gleich darauf wieder mit einem Korke verschliefst, von Zeit zu Zeit hineinfallen läfst. Durch das Rohr *b* läfst man aus einem Gasbehälter atmosphärische Luft einströmen, welche zuerst durch eine Kaliflüssigkeit und dann durch ein Chlorcalciumrohr geht, um den Strom zu reguliren und alles Wasser wegzunehmen; durch das Rohr *e* entweicht Stickstoffgas und eine höchst unbedeutende Menge Phosphorsäure. Nach Beendigung der Operation nimmt man den Kork mit den Röhren heraus, verschliefst die Oeffnung des Kolbens, und kann die Phosphorsäure, welche etwas zusammenbackt, durch Schütteln vereinigen.



Eigenschaften derselben.

In Wasser geworfen, entwickelt diese wasserfreie Phosphorsäure sehr viel Wärme, und zischt, als wenn man ein glühendes Eisen in Wasser taucht; es entsteht dabei eine chemische Verbindung der Säure mit Wasser. Bei den gewöhnlichen Methoden, die Phosphorsäure darzustellen, erhält man stets diese wasserhaltige Verbindung.

Darstellung der reinen Phosphorsäure.

92. Am reinsten erhält man die Phosphorsäure, wenn man reinen Phosphor vermittelst Salpetersäure oxydirt; man erwärmt 1 Th. Phosphor und 13 Th. verdünnte

Salpetersäure (von 1,200 spec. Gew.) in einer Retorte, welche man in ein flaches Sandbad stellt, so lange, als noch die Salpetersäure zersetzt wird; Stickstoffoxyd entwickelt sich dabei, und ein Theil Salpetersäure und etwas Phosphor destilliren in die Vorlage über. Von Zeit zu Zeit giefst man, was übergegangen ist, in die Retorte wieder zurück. Ist der Phosphor vollständig aufgelöst, so enthält die Auflösung hauptsächlich phosphorichte Säure; diese dampft man am bequemsten in einer Porzellanschaale ein; hat dies ungefähr bis zur Hälfte statt gefunden, so tritt eine starke Gasentwickelung ein, indem sich die phosphorichte Säure auf Kosten der noch zurückgebliebenen Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt. Man setzt alsdann noch so lange Salpetersäure zu, bis keine Zersetzung derselben mehr statt findet, und erhitzt sie darauf so lange, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, wobei die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr bis 190° steigt. Sollte der Phosphor arsenikhaltig gewesen sein, so verdünnt man die eingedampfte Flüssigkeit mit 3 Th. Wasser, leitet in die Auflösung Schwefelwasserstoff, bis sie damit gesättigt ist, und stellt sie dann einige Tage an einen gelinde erwärmten Ort hin. Der Arsenik sondert sich vollständig als Schwefelarsenik ab. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man ein und glüht den Rückstand gelinde in einer Platinschaale.

Eigenschaften derselben; drei Hydrate: $\dot{H}\ddot{P}$

93. Diese wasserhaltige Phosphorsäure verflüchtigt sich bei einer starken Rothglühhitze vollständig; schmelzend fliefst sie wie Oel, und beim Erkalten bildet sie ein farbloses, klares Glas, das Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, und sich leicht in Wasser auflöst. Sie enthält im geschmolzenen Zustande 11,2 p. C. Wasser, so dafs der Sauerstoff des Wassers darin zum Sauerstoff der Phosphorsäure wie 1 : 5 sich verhält. Läfst man diese glasige Phosphorsäure sehr langsam aus der Luft Wasser anziehen, so tritt ein Punkt ein, bei welchem sich in der syrupsdicken Flüssigkeit grofse Krystalle, $\dot{H}^3\ddot{P}$, bilden. Zuweilen bilden sich zwei verschiedene Lagen von

$\dot{H}^3\ddot{P}$

$\dot{H}^2 \dddot{P}$, Krystallen, die untere besteht aus einer dichten krystallinischen Masse, $\dot{H}^2 \dddot{P}$, die obere aus den grofsen Krystallen.

zersetzt kieselsaure Verbindungen, das Glas u. s. w.

94. Schmilzt man Phosphorsäure im gewöhnlichen Tiegel, oder in Porzellan- oder Glasgefäfsen, so wirkt sie zerlegend darauf ein; beim Erkalten giebt sie alsdann nicht mehr ein klares Glas, und wenn man sie in Wasser auflöst, so scheidet sich Kieselerde aus. Sind die Verunreinigungen bedeutend, so zerfliefst sie nicht mehr an der Luft, und löst sich auch nicht mehr in Wasser auf, indem alsdann saure phosphorsaure Salze, die in Wasser unlöslich sind, gebildet werden; dasselbe findet statt, wenn die Phosphorsäure Kalkerde enthält.

Darstellung der Phosphorsäure aus den Knochen.

95. Eine nicht ganz vollkommen reine Phosphorsäure gewinnt man aus den gebrannten Knochen, welche $\frac{4}{5}$ ihres Gewichts phosphorsaure Kalkerde enthalten. Man läfst nämlich 1 Th. gebrannter Knochen mit $\frac{4}{5}$ Th. Schwefelsäure, welche man mit 10 Th. Wasser verdünnt hat, einen Tag lang digeriren; hierdurch bildet sich schwefelsaure Kalkerde, wovon 1 Th. 240 Th. Wasser zur Auflösung bedarf, Phosphorsäure und saure phosphorsaure Kalkerde, die sehr leicht löslich in Wasser ist, daher von der schwefelsauren Kalkerde, welche ungelöst bleibt, durch Filtration geschieden wird. Zu der Auflösung setzt man alsdann Ammoniak hinzu. Alle Kalkerde fällt als basisch phosphorsaure Kalkerde, welche unlöslich ist, nieder, und phosphorsaures Ammoniak mit etwas schwefelsaurem Ammoniak bleiben in der Auflösung zurück. Dampft man diese ein und glüht die Salze, so entweicht das schwefelsaure Ammoniak, und das phosphorsaure wird zerlegt, indem Ammoniak ausgetrieben wird und Phosphorsäure zurückbleibt.

96. Die Phosphorsäure hat grofse Verwandtschaft zu den Basen. Bei der gewöhnlichen Temperatur steht sie zwar in dieser Hinsicht der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nach; bei einer erhöhten treibt sie diese jedoch aus, da sie schwerer zu verflüchtigen

ist. Sie verbindet sich wenigstens in drei verschiedenen Verhältnissen mit den Basen, in denen das Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 5 : 1 : 2 oder zu 3 ist.

Drei isomerische Phosphorsäuren.

97. Die Phosphorsäure und die phosphorsauren Salze zeigen auf eine recht interessante Weise eine Erscheinung, welche ich schon weitläufig erwähnt habe: dafs nämlich eine und dieselbe chemische Verbindung, je nachdem man sie auf eine verschiedene Weise dargestellt oder behandelt hat, verschiedene Eigenschaften, sowohl in physikalischer als chemischer Hinsicht, besitzen könne.

Die Phosphorsäure kann man in drei verschiedenen Modificationen erhalten, und in diesen bildet sie drei von einander verschiedene Reihen von Salzen, nämlich als Phosphorsäure, als Paraphosphorsäure und als Metaphosphorsäure. Die Umänderung dieser Modificationen der Phosphorsäure in einander ist von der Quantität der Basis, mit welcher man sie verbindet, abhängig. Ist so viel Basis vorhanden, dafs der Sauerstoff derselben zum Sauerstoff der Säure sich wie 3 : 5 verhält, so ist Phosphorsäure in der Verbindung enthalten; das Wasser kann in diesen Verbindungen die Stelle einer Basis vertreten. Dieses findet gleichfalls statt, wenn man ein schon gebildetes metaphosphorsaures oder paraphosphorsaures Salz mit dem nöthigen Zusatz an Basis, damit dieses Verhältnifs herauskommt, glüht. Das phosphorsaure Natron, in welchem der Sauerstoff des Natrons sich zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 und der des Wassers wie 1 : 5, also beide zusammen wie 3 : 5 verhalten, bleibt beim Erhitzen unverändert, so lange es noch dieses Wasser enthält; wird dieses ausgetrieben, so ändert es sich in das paraphosphorsaure um. Das Natronsalz, in dem der Sauerstoff des Natrons zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5 und der des Wassers zu dem der Säure wie 2 : 5, also der Sauerstoff beider zusammen genommen wie 3 : 5 sich verhält, verändert sich, erhitzt, nicht, so lange es dieses Wasser noch enthält; treibt man die Hälfte des Wassers

aus, so dafs der Sauerstoff des Wassers und der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 sich verhält, so wird es paraphosphorsaures, und treibt man alles Wasser aus, metaphosphorsaures Natron. Dampft man eine Auflösung von gewöhnlicher Phosphorsäure ein und glüht sie stark, so erhält man Metaphosphorsäure; glüht man sie bis ungefähr 213°, so hat sie sich gröfstentheils in Paraphosphorsäure umgeändert. Bei der wasserhaltigen Säure ist es schwer, den Punkt, wo Paraphosphorsäure vorhanden ist, genau zu treffen, da diese sich bei erhöhter Temperatur in Metaphosphorsäure umändert, und diese Umänderungen nur vom Wassergehalte abhängig sind; dagegen erhält man diese wasserhaltigen Säuren, wie schon angeführt ist, krystallisirt, wenn man Metaphosphorsäure Wasser aus der Luft anziehen läfst.

Eigenschaften der paraphosphorsauren, phosphorsauren

98. Das phosphorsaure Natron kann man in einer Retorte, um den Luftzutritt abzuhalten, und um die Gasarten, welche sich entwickeln könnten, aufzufangen, erhitzen und glühen; man wird dann finden, dafs es sich, ohne dafs etwas hinzukommt oder etwas anderes als Wasser fortgeht, in ein Salz umändert, welches, in Wasser gelöst, ohne Rückstand, wenn man das Wasser verdampfen läfst, in Krystallen anschiefst, deren Form ganz verschieden von der des vorher angewandten Salzes ist. Diese Krystalle fatesciren nicht an der Luft; der Sauerstoff des Natrons verhält sich darin zum Sauerstoff des Krystallisationswassers wie 1 : 5, die Krystalle der ungeglühten Salze dagegen enthalten mehr Wasser, und wenn sie bei der gewöhnlichen Temperatur gebildet sind, fatesciren sie. Durch diese Eigenschaften des geglühten phosphorsauren Natrons ist es möglich, auch bei den in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salzen leicht zu ermitteln, ob die Phosphorsäure, welche sie enthalten, der des geglühten, oder der des ungeglühten Natronsalzes entspricht. Man kocht nämlich die unlöslichen Salze mit kohlensaurem Natron; es bleibt alsdann bei den meisten eine kohlensaure Verbindung ungelöst zurück, und phosphorsaures

Natron ist in der Auflösung enthalten. Auf diese Weise findet man, dafs die Niederschläge, welche das geglühte phosphorsaure Natron in den Auflösungen von den Salzen der Baryterde, Strontianerde, Talkerde, des Zinkoxyds, Silberoxyds u. s. w. hervorbringt, die Phosphorsäure wie im geglühten phosphorsauren Natron enthalten; die Niederschläge dagegen, welche man mit dem ungeglühten phosphorsauren Natron erhält, geben, auf ähnliche Weise behandelt, das gewöhnliche phosphorsaure Natron. Das phosphorsaure Natron bringt in den Silbersalzen, z. B. in salpetersaurem Silberoxyd, einen gelben Niederschlag hervor, worin der Sauerstoff des Silberoxyds zu dem der Phosphorsäure sich wie 3 : 5 verhält, das paraphosphorsaure einen weifsen, in welchem der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 2 : 5 verhält. Dasselbe ist auch mit der bis zu dem angegebenen Punkte geglühten Phosphorsäure der Fall. Wird aus der paraphosphorsauren Baryterde die Säure durch Schwefelsäure, oder aus dem paraphosphorsauren Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden, so fällt sie die Silbersalze weifs; mit Natron gesättigt, giebt sie dagegen das gewöhnliche phosphorsaure Salz, indem die Paraphosphorsäure durch die Verbindung mit Natron in Phosphorsäure umgeändert hat; dieselbe Umänderung bewirkt auch das Kochen mit Salpetersäure.

und metaphosphorsauren Salze.

Glüht man saures phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Natron-Ammoniak, welches man sich leicht verschaffen kann, bis zur Rothglühhitze, so erhält man das metaphosphorsaure Natron als eine geschmolzene Masse, welche sich in wenig Wasser auflöst. Die Auflösung reagirt nur schwach sauer, sie ist fast als neutral anzusehen; mit kohlensaurem Natron versetzt, findet kein Aufbrausen statt. Die Auflösung fällt Kalkerde und Silberoxydsalze als eine terpenthinartige Masse. Eingedampft, bildet sie eine klebrige Flüssigkeit; wird diese bis 5° erhitzt, so ändert sich das Salz in paraphosphorsaures Natron um; mit Natron im Ueberschufs versetzt, gedampft und erhitzt, giebt sie gewöhnliches phosphor-

saures Natron. Aus einer syrupsdicken Auflösung, welche mehrere Jahre stand, krystallisirte gleichfalls gewöhnliches saures phosphorsaures Natron heraus. Glüht man Phosphorsäure sehr stark und löst sie in Wasser auf, so fällt diese Auflösung das Eiweifs; läfst man sie einige Wochen stehen, so fällt sie das Eiweifs nicht mehr und eine Silberauflösung gelb, hat sich also in gewöhnliche Phosphorsäure umgeändert. Sättigt man die frisch bereitete Auflösung mit kohlensaurem Natron, so erhält man gewöhnliches phosphorsaures Natron, so dafs die Säure, die, wenn sie an Silberoxyd gebunden wird, sich nicht ändert, an Natron gebunden, sich umändert.

Wie sind diese Modificationen zu erklären?

99. Die angeführten Thatsachen beweisen, dafs Phosphor und Sauerstoff, in demselben Verhältnifs mit einander verbunden, drei verschiedene Säuren liefern und diese drei verschiedene Reihen von Salzen. Aehnliche isomerische Verbindungen sind schon mehrmals erwähnt worden; diese aber sind von besonderer Wichtigkeit, weil wir die eine willkührlich in die andere umzuändern im Stande sind und die Bedingungen, unter denen dies geschieht, kennen, und wir versuchen können diese Thatsachen zu erklären. Auch bei andern Säuren mag, je nachdem ein oder mehrere Basen sich mit ihr verbunden haben, eine Verschiedenheit entstehen; allein so wie die Basis weggenommen wird, so tritt der frühere Zustand wieder ein. Uebrigens sind die Verbindungen von Säuren mit mehr als 1 Atom Basis bei den Säuren mit einfachem Radical selten, denn gewöhnlich sind solche angebliche basische Verbindungen Doppelsalze, die aus dem neutralen Salze und dem Hydrate der Basis bestehen. Warum einige Säuren basische Verbindungen bilden können, andere nicht, so mag dies theils von der chemischen Anziehungskraft der Säuren abhängen, theils auch von der Lage der Atome, welche das Anlegen einer oder mehrerer Basen bedingt. Was die chemische Verwandtschaftskraft zu den Basen anbetrifft, so stehen diese drei Säuren des Phosphors einander ziemlich nahe. Ob 1, 2 oder 3 Atome Basis

mit der Säure verbinden könnnen, hängt daher wahr-
inlich von der Art ab, wie die Atome von Phosphor
Sauerstoff in der Säure mit einander verbunden sind,
diese wiederum von der Anzahl Atome Basis, die
uf einwirken können. Die Art aber, auf welche die
ne der Säure mit einander verbunden sind, ist von
isser Stabilität, so dafs, wenn paraphosphorsaures Na-
in Wasser gelöst ist, ein Zusatz kaustischen Natrons
t hinreichend ist, um gewöhnliches phosphorsaures
on zu bilden; welches nur statt findet, wenn bei
r erhöhten Temperatur die Basis einwirkt.

Denken wir uns, dafs, wie bei der Schwefelsäure,
tome Sauerstoff um 1 Atom Schwefel, bei den phos-
sauren Salzen 3 Atome Basis um 1 Atom Phosphor-
e liegen, welche durch chemische Verwandtschafts-
t auf die Phosphorsäure wirken, so wird, wenn 1
n weggenommen wird, der Antheil der Phosphor-
e, neben welchem dieses Atom lag, nicht mehr da-
angezogen, und es wird eine Kraft frei, durch wel-
ein anderes Verhalten der Atome der Säure zu ein-
r nothwendiger Weise statt haben wird. Ist diese
t stark genug, und ist die Beschaffenheit der Säure
dafs sie leicht in andere Modificationen übergeht, so
l eine modificirte Säure entstehen.

Die drei Säuren selbst sind isomerisch.

100. Bei diesen drei Modificationen der Phosphor-
e konnte die Frage entstehen, ob es die ungleiche
gkeit der Verbindung der Elemente der Phosphor-
e unter einander, oder der Phosphorsäure mit den
n sei, wodurch diese drei verschiedenen Reihen von
en hervorgebracht werden. Sowohl die Uebertragung
Säuren an verschiedene Basen, ohne dafs sie sich
ndern, als auch andere analoge Erscheinungen, z. B.
Verbindungen verschiedener Kohlenwasserstoffarten,
denen wir durch ihr specifisches Gewicht eine un-
he Innigkeit der Verbindung der Elemente nachwei-
können, sprechen unstreitig dafür, dafs diese Er-
inungen von der Art und Weise, wie die Elemente

der Phosphorsäure mit einander verbunden sind, hervorgebracht werden.

Isomerische phosphorsaure Salze.

101. Uebrigens kommen auch bei den phosphorsauren Salzen Verbindungen von ungleicher Innigkeit zwischen Basis und Säure vor. Das saure phosphorsaure Natron, wenn es über 250° und nicht bis zum vollen Glühen erhitzt wird, das saure phosphorsaure Kali und die saure phosphorsaure Kalkerde, wenn sie stark geglüht werden, sind in Wasser vollkommen unlöslich, und doch mit dem metaphosphorsauren ganz gleich zusammengesetzt. Auf solche Verbindungen werde ich insbesondere bei der Kieselsäure zurückkommen.

102. Da ein Atom Phosphorsäure aus 2 Atomen Phosphor und 5 Atomen Sauerstoff besteht, so ist in den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen 1 Atom Phosphorsäure stets mit 3 Atomen Basis, in den paraphosphorsauren mit 2 Atomen und in den metaphosphorsauren mit 1 Atom verbunden und man könnte daher diese drei Säuren auch durch den Namen dreibasige, zweibasige und einbasige Phosphorsäure von einander unterscheiden. Wie sich zu diesen die mehrbasigen, besonders die zweibasigen, zusammengesetzten Säuren z. B. die Benzoëschwefelsäure verhalten, habe ich schon vorher angedeutet.

2. Phosphorichte Säure.

Wasserfreie phosphorichte Säure. P̈.

103. Wasserfrei erhält man die phosphorichte Säure, wenn man in ein gebogenes, 10 Zoll langes Rohr, wovon man das eine Ende bis auf eine kleine Oeffnung zugeblasen hat, nahe der Oeffnung ein Stückchen Phosphor hineinlegt und bis zur Entzündung erhitzt; da ein Ueberschuſs von Phosphor verhältniſsmäſsig zu der geringen Menge Luft, welche durch die kleine Oeffnung einströmen kann, vorhanden ist, so bildet sich phosphorichte Säure, die, von dem langsamen Luftstrome fortgerissen, sich als Mehl an die oberen Theile der Röhre anlegt. Der Phosphor muſs von Zeit zu Zeit erwärmt werden, wenn er aufhört zu brennnen. Die wasserfreie phosphor-

phorichte Säure läfst sich von einer Stelle zur anderen sublimiren, und in Wasser löst sie sich leicht auf; an der Luft entzündet sie sich und bildet Phosphorsäure.

Darstellung der wasserhaltigen Säure.

104. Mit Wasser verbunden, erhält man die phosphorichte Säure, wenn Chlorphosphor allmählig zu Wasser hinzugesetzt wird; dabei entweicht Chlorwasserstoffsäure gröfstentheils als Gas, was noch davon zurückbleibt, geht fort, wenn man die Auflösung der phosphorichten Säure in Wasser bis zur Syrupsconsistenz abdampft. Läfst man diese concentrirte Säure ganz langsam noch mehr verdunsten, so erhält man Krystalle, welche aus phosphorichter Säure und Wasser bestehen; erhitzt, zerlegt sich diese Verbindung so, dafs Phosphorwasserstoffgas entweicht und Phosphorsäure gebildet wird, welche theils dadurch entsteht, dafs ein Theil phosphorichter Säure mit dem Sauerstoff des zersetzten Wassers sich verbindet, theils dadurch, dafs ein anderer Theil der phosphorichten Säure Phosphor abgiebt, welcher sich mit dem Wasserstoff des Wassers verbindet.

Oxydation des Phosphors in der Luft.

105. Dafs Phosphor, wenn er der Luft ausgesetzt wird, leuchtet, und dafs dabei phosphorichte Säure gebildet wird, habe ich schon früher angeführt (s.I, 1.p.66.§.74.). Um gröfsere Mengen Phosphor auf diese Weise zu oxydiren, steckt man jede einzelne Stange Phosphor in ein Glasrohr, welches unten eine enge Oeffnung hat, und legt die Glasröhren in einen Trichter, welcher in die Oeffnung einer Flasche gestellt wird. Um den Staub abzuhalten, bedeckt man das Ganze mit einer Glocke, ohne dafs jedoch der freie Zutritt der atmosphärischen Luft gehindert ist. — Wollte man die Phosphorstangen ohne jene Glasröhren in den Trichter legen, so würden sie sich bald bis zur Entzündung erhitzen. — Bei dieser Verbin-

dung des Phosphors mit dem Sauerstoff der Luft bildet sich zwar stets zuerst phosphorichte Säure; da diese aber fortwährend mit der Luft in Berührung bleibt, ändert sie sich zuletzt ganz in Phosphorsäure um, so dafs eine Auflösung derselben eine Quecksilberchloridauflösung nicht mehr fällt. Mit Unrecht hat man daher angenommen, dafs auf diese Weise eine eigene Säure, die phosphatische Säure, gebildet werde.

Eigenschaften derselben.

106. Phosphorichte Säure, der Luft ausgesetzt, besonders im verdünnten Zustande, verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff derselben zu Phosphorsäure; eben so entzieht sie vielen Metalloxyden ihren Sauerstoff, und Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden für sich und in ihrer Verbindung mit Säuren leicht dadurch reducirt. Quecksilberchloridauflösung wird durch wenig phosphorichte Säure zu Quecksilberchlorür und durch einen Ueberschufs zu metallischem Quecksilber reducirt, indem das Wasser dabei zerlegt wird. Der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit der phosphorichten Säure, und der Wasserstoff des Wassers entzieht dem Quecksilberchlorid Chlor, und bildet damit Chlorwasserstoffsäure.

Phosphorichtsaure Salze.

107. Die phosphorichte Säure verbindet sich mit den Basen zu Salzen, von denen ich jedoch, da sie weder in theoretischer noch in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit sind, wenig anzuführen habe. Die phosphorichtsauren Alkalien sind löslich und deliquesciren. Mit den alkalischen Erden und den meisten übrigen Basen bildet die phosphorichte Säure schwerlösliche Salze; geglüht, geben sie Phosphorwasserstoffgas, indem phosphorsaure Salze zurückbleiben.

3. Unterphosphorichte Säure.

Darstellung der unterphosphorichten Säure, $\dot{P}$.

108. Bei dem Phosphorwasserstoffgase habe ich schon angeführt (s. I, 1. p. 70. §. 77.), dafs, wenn man Phosphor mit Auflösungen von Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde oder Kalkerde kocht, Wasser zerlegt werde, Phosphorwasserstoffgas sich bilde, und ein unterphosphorichtsau-

res Salz entstehe, welches durch die alkalische Auflösung, die im Ueberschufs vorhanden ist, in ein phosphorichtsaures umgeändert wird; denn wenn man die unterphorichtsauren Salze mit einer Auflösung eines Alkali kocht, so bewirkt dieses durch seine Verwandtschaft zu der sich bildenden phosphorichten Säure, welche eine gröfsere Menge Basis sättigt, als die unterphosphorichte Säure, eine Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas entweicht, und die unterphosphorichte Säure wird zu phosphorichter Säure oxydirt. Wenn man daher das Kalihydrat statt in Wasser in Alkohol auflöst, und Phosphor damit kocht, so enthält der Phosphorwasserstoff, welcher sich entwickelt, sehr wenig Wasserstoffgas; setzt man alsdann zu der Auflösung, die man mit Alkohol verdünnt, zweifach kohlensaures Kali hinzu, um das Kalihydrat in kohlensaures Kali umzuändern, welches unlöslich in Alkohol ist, und trennt sie vom ausgeschiedenen kohlensauren Kali durch Filtration, so erhält man durch Abdampfen daraus unterphosphorichtsaures Kali. Am besten erhält man die unterphosphorichte Säure und ihre Salze, wenn man eine Auflösung von Baryterdehydrat so lange zusammen mit Phosphor kocht, bis der Phosphor aufgelöst ist; die filtrirte Auflösung enthält unterphosphorichte Säure und Baryt; statt Baryterde kann eben so gut Kalkerde, die man mit Wasser anrührt (Kalkmilch), angewendet werden. Setzt man so viel Schwefelsäure hinzu, bis die Baryterde oder Kalkerde gefällt ist, so enthält die Flüssigkeit nur unterphosphorichte Säure, welche man bis zur Consistenz eines dünnen Syrups abdampfen kann; krystallisirt kann man sie nicht erhalten, denn stärker abgedampft zerlegt sie sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Eigenschaften derselben.

109. Die unterphosphorichtsauren Salze der Alkalien erhält man, wenn man unterphosphorichtsaure Baryterde oder unterphosphorichtsaure Kalkerde mit den Auflösungen der kohlensauren Alkalien fällt; die übrigen Salze durch Auflösung der Basis in unterphosphorichter Säure. Sie sind alle sehr leicht in Wasser löslich; das

Die unterphosphorichtsauren Salze.

Kali-, Natron- und Ammoniaksalz zerfliefsen. Die unterphosphorichtsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\dot{\bar{P}}+2\dot{\bar{H}}$, Strontianerde, Magnesia, $\dot{Mg}\dot{\bar{P}}+8\dot{\bar{H}}$, das unterphosphorichtsaure Nickeloxyd, Bleioxyd, $\dot{Pb}\dot{\bar{P}}+2\dot{\bar{H}}$, und Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dot{\bar{P}}+8\dot{\bar{H}}$, und das Baryterdesalz erhält man in Nadeln, $\dot{Ba}\dot{\bar{P}}+3\dot{\bar{H}}$, und bestimmbaren Krystallen, $\dot{Ba}\dot{\bar{P}}+2\dot{\bar{H}}$, und viele andere Salze kann man schön krystallisirt erhalten; diese zerfliefsen nicht an der Luft. Durch Erhitzen kann man aus den unterphosphorichtsauren Sauren, ohne sie zu zersetzen, nicht alles Wasser entfernen. Zwei Atome, $4\dot{\bar{H}}$, bleiben stets zurück, beim Kalksalz selbst wenn man es bis 300° erhitzt; steigert man die Temperatur höher, so entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas und ein phosphorsaures Salz bleibt zurück; werden sie mit Salpetersäure oxydirt, so erhält man ein saures phosphorsaures Salz. Die unterphosphorichtsaure Kalkerde bildet mit mehreren anderen unterphosphorichtsauren Salzen Doppelsalze. Die unterphosphorichtsauren Salze sind nur ihrer Säure wegen interessant; ich werde daher auf dieselben nicht wieder zurückkommen.

4. Phosphoroxyd.

Darstellung des Phosphoroxyds, P^3O^2.

109. Läfst man zu Phosphor, welchen man durch Aufgiefsen von heifsem Wasser geschmolzen hat, durch ein enges Rohr Sauerstoffgas strömen, indem man das enge Rohr an eine mit Sauerstoffgas gefüllte Blase befestigt, woraus man das Gas durch gelindes Drücken herauspreſst, so brennt der Phosphor unter dem Wasser, Phosphorsäure bildet sich, welche sich im Wasser auflöst, und rothe Flocken schwimmen darin. Wäscht man diese, und erhitzt sie in einer Retorte vermittelst eines Metallbades, so bleibt, nachdem der Phosphor überdestillirt ist, eine zinnoberrothe Masse zurück, welche beim Kochpunkte des Quecksilbers sich noch nicht zersetzt.

Eigenschaften desselben.

Den Phosphor kann man noch bequemer mit Schwefel-

kohlenstoff, worin er sich sehr leicht auflöst, wegnehmen. Bis zur Rothglühhitze beim Zutritt der Luft erhitzt, oder mit Salpetersäure übergossen, entzündet sich die rothe Masse und ändert sich in Phosphorsäure um; ohne Zutritt der Luft erhitzt, zerlegt sie sich in Phosphorsäure und Phosphor. Reibt man das rothe Phosphoroxyd mit schmelzendem Phosphor zusammen und läfst das Gemenge erkalten, so erhält man es in einem so fein vertheilten Zustande, dafs, wenn man etwas davon an die Luft bringt, es sich sogleich entzündet. Aus einem solchen Gemenge bestehen die Phosphorfeuerzeuge; man verfertigt sie, indem man in eine kleine gläserne Flasche etwas Phosphor schüttet, welchen man entzündet und, bis er verlischt, fortdauernd umrührt. Man pflegt, unstreitig weil dadurch die feinere Vertheilung noch vermehrt wird, mit dem Phosphor etwas Magnesia zu mengen.

Ein anderes Phosphoroxyd.

Von anderer Zusammensetzung, als das rothe Phosphoroxyd, scheint ein canariengelbes Pulver zu sein, welches man erhält, wenn man in einem grofsen Ballon Phosphor, auf welchen man so viel Phosphorchlorür giefst, dafs er damit bedeckt ist, sich allmählig oxydiren läfst, wobei eine gelbe Substanz sich ausscheidet, welche man mit Wasser auszieht. Erwärmt man die gelbliche Auflösung, so scheidet sich Phosphoroxydhydrat, $P^4 O + 2\dot{H}$, in gelben Flocken aus, welches unter der Glocke der Luftpumpe sich in Phosphoroxyd, $P^4 O$, umändert. Mit alkalischen Basen soll es sich zu schwarzen Verbindungen vereinigen, erhitzt, in das rothe Phosphoroxyd sich umändern und dann nicht mehr mit Basen verbinden.

Zusammensetzung der Säuren des Phosphors und ihrer Salze.

Zusammensetzung der Phosphorsäure,

110. Eine Quantität Phosphor wurde mit einem Ueberschufs einer neutralen Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd digerirt; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff des Silberoxyds, dessen Zusammensetzung man sehr genau kennt; und bildet Phosphorsäure.

Aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Silbers kann man also die Menge Sauerstoff berechnen, die sich mit dem angewandten Phosphor verbunden hat; 100 Th. Phosphor nehmen auf diese Weise 127,458 Th. Sauerstoff auf. Geglühten neutralen phosphorsauren Baryt löst man in Salzsäure auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde mit Schwefelsäure; aus dem gewogenen Niederschlage berechnet man, wie viel Baryterde in der phosphorsauren Baryterde enthalten ist, und findet daraus, dafs in den neutralen phosphorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : $2\frac{1}{2}$ verhält. Indem man bei den sauren und basischen Salzen gleichfalls die Menge der Basis bestimmt, z. B. beim sauren phosphorsauren Kali die Menge des Kali's, und bei der basisch phosphorsauren Kalkerde die Menge der Kalkerde, so findet man, dafs der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure in den sauren Salzen sich wie 1 : 5, in den basischen wie 3 : 5 verhält.

ihrer Salze;

der phosphorichten Säure,

111. Der flüssige Chlorphosphor zerlegt das Wasser so, dafs phosphorichte Säure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden; diese fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd, und aus dem erhaltenen Chlorsilber, dessen Gehalt an Chlor man kennt, berechnet man, wie ich schon früher angeführt habe (s. I, 1. p. 86. §. 98.), die Zusammensetzung des Chlorphosphors und der phosphorichten Säure. 100 Th. Phosphor sind darnach mit 76,475 Th. Sauerstoff verbunden; das Verhältnifs des Sauerstoffs in beiden Säuren ist daher bei gleicher Menge an Phosphor wie 3 : 5. Die neutralen phosphorichtsauren Salze geben, mit Salpetersäure oxydirt, neutrale phosphorsaure Salze; da in diesen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2 : 5 sich verhält, und der Sauerstoff der phosphorichten Säure bei derselben Menge Phosphor zu dem der Phosphorsäure wie 3 : 5, so verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den phosphorichtsauren Salzen wie 2 : 3. Aufser diesen neutralen phosphorichtsauren Salzen giebt es auch noch basische

ihrer Salze;

112. Die unterphosphorichtsauren Salze entziehen auf ähnliche Weise, wie die phosphorichtsauren Salze dem Quecksilberchlorid Chlor, indem Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure dabei gebildet werden. — Die Zusammensetzung der beiden Verbindungen des Chlors mit dem Quecksilber kennt man, wie ich beim Quecksilber anführen werde, sehr genau. — Setzt man zu einem Ueberschufs des Quecksilberchlorids, welches am meisten Chlor enthält, eine gewogene Quantität unterphosphorichtsaurer Baryterde, so wird Quecksilberchlorür gebildet, welches in Wasser unlöslich ist, und aus dessen Gewicht man findet, wie viel Chlor dem Quecksilberchlorid entzogen ist, und wie viel Sauerstoff die unterphosphorichte Säure, um sich in Phosphorsäure umzuändern, durch Zersetzung des Wassers erhalten hat; wie viel Baryterde die unterphosphorichtsaure Baryterde enthält, bestimmt man, indem man sie als schwefelsaure Baryterde fällt. Oxydirt man die unterphosphorichtsaure Baryterde, oder überhaupt ein neutrales unterphosphorichtsaures Salz, so erhält man ein saures phosphorsaures Salz, woraus man, da man die Zusammensetzung dieser Salze kennt, die Menge Phosphor, welche in dem unterphosphorichtsauren Baryt enthalten ist, bestimmt. Aus diesem Versuche hat man gefunden, dafs von dem Sauerstoff der Phosphorsäure, welche durch die Oxydation der unterphosphorichten Säure gebildet wird, $\frac{1}{5}$ in der unterphosphorichten Säure enthalten ist, und $\frac{4}{5}$ hinzukommen, und dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure in den unterphosphorichtsauren Salzen wie 1 : 1 sich verhält.

der unterphosphorichten Säure, ihrer Salze;

113. Um die Zusammensetzung des Phosphoroxyds zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge Phosphoroxyd mit Salpetersäure oxydirt, mit einer gewogenen Menge Bleioxyd versetzt, und die ganze Masse abgedampft, geglüht und gewogen; was die geglühte Masse mehr wog, als das angewandte Phosphoroxyd und Bleioxyd, war Sauerstoff, welchen das Phosphoroxyd, um Phosphorsäure zu bilden, aufgenommen hatte.

des Phosphoroxyds.

Aus dem specifischen Gewicht des gasförmigen Pho-
phors folgt, dafs

1 M. Phosphorgas + 5 M. Sauerstoffgas = Phosphorsäure,
1 - - + 3 - - = phosphorichte Säure,
1 - - + 1 - - = unterphosphorichte Sä-
1 - - + ½ - - = Phosphoroxyd.

Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff.

Theorie der Bildung der Chlor-, Brom- und Jodsäure.

114. Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure wer-
auf gleiche Weise dargestellt; man erhält sie, wenn m-
auf eine Auflösung von Kali, Natron, Baryt oder Str-
tianerde Chlor, Brom oder Jod einwirken läfst. L-

Kali und Chlor.

man z. B. so lange Chlor durch eine Auflösung von K-
streichen lassen, bis es nicht mehr absorbirt wird,
haben von 6 Th. Kali 5 Th. ihren Sauerstoff an ein Se-
stel des absorbirten Chlors abgegeben, wodurch Chl-
säure gebildet worden ist, und sich mit den andern fü-
Sechsteln des Chlors zu Chlorkalium verbunden;
dem sechsten Theile des Kali's hat sich die Chlorsä-
zu neutralem chlorsaurem Kali vereinigt.

100 Kali d. Sst. 16,95 } 43,30 chlors. Kali = { 26,64 Chlors. = { 12,51 Chl- / 14,125 Sau- ; 16,66 Kali = { 13,841 Kali- / 2,825 Sau- }

75,04 Chlor } 131,74 Chlorkal. = { 62,54 Chlor / 69,20 Kalium.

Das Chlorkalium und chlorsaure Kali trennt m-
durch Krystallisation; auf diese Darstellung des chlo-
sauren Kali's werde ich beim Kali selbst weitläufig z-
rückkommen. Am besten sieht man die angeführte Ze-
setzungsart, wenn man zu einer heifsen Auflösung vo-

Natron und Jod.

Natron so lange Jod unter fortdauerndem Kochen hin-
zusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt gefärbt zu erscheine-
Die Farbe zeigt an, dafs schon etwas freies Jod in de-
Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist; durch einen Tropfe-
Natronauflösung nimmt man die Farbe weg. War die
Auflösung concentrirt, so sondert sich schon beim Auf-
lösen des Jods ein weifses Salz ab; war sie verdünnt,

fällt es erst beim Erkalten nieder. Vollständig kann
m Jodnatrium und jodsaures Natron trennen, wenn
m zu der Auflösung derselben Alkohol hinzusetzt. Jod-
trium ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich;
dsaures Natron ist nur wenig in Wasser, und gar nicht
Alkohol löslich. Brom verhält sich ganz so, wie Chlor
d Jod.

V. Chlor und Sauerstoff.

1. Ueberchlorsäure	=2 M. Chlorgas	+7 M. Sauerstoffgas.	
2. Chlorsäure	=2 - -	+5 - -	
3. Unterchlorichte Säure	=2 - -	+1 - -	

1. Ueberchlorsäure.

115. Setzt man chlorsaures Kali zu Schwefelsäure
zu, so wird das Salz und zugleich die Chlorsäure zer-
t; die eine Hälfte der Chlorsäure giebt Sauerstoff an
e andere ab, indem eine niedrigere und eine höhere
ydationsstufe sich bilden, die chlorichte Säure näm-
h, welche gasförmig entweicht, und die Ueberchlorsäure,
lche, mit Kali verbunden, zurückbleibt. Die chlorichte
ure zerlegt sich bei dieser Zersetzung sehr leicht in
lor und Sauerstoff, wobei eine so heftige Explosion
tt findet, dafs die Gefäfse, in welchen man die Ope-
tion vornimmt, sehr häufig zertrümmert werden. Ganz
fahrlos bewirkt man diese Zersetzung, wenn man zu
Unzen concentrirter Schwefelsäure nach und nach in
einen Mengen gepulvertes chlorsaures Kali, welches
m vorher geschmolzen hat, hinzusetzt, und die Opera-
n in einer flachen Schaale und in offener Luft vor-
mmt, so dafs der Luftzug die gebildete chlorichte Säure
gleich fortführt; ist das chlorsaure Kali eingetragen, so
wärmt man die Schaale ganz langsam ungefähr bis 100°.
ie Salzmasse löst man in kochendem Wasser auf; das
erchlorsaure Kali, welches nur sehr wenig in kaltem
Wasser löslich ist, krystallisirt aus der Auflösung her-
s, und das leichtlösliche saure schwefelsaure Kali bleibt
rin zurück. Auf eine einfachere Weise erhält man

Darstellung des überchlorsauren Kali's.

das überchlorsaure Kali, wenn man aus chlorsaurem Kali so lange Sauerstoff entwickelt, bis die erhitzte Masse anfängt zähe und dickflüssig zu werden, und man die Temperatur erhöhen mufs, damit die Sauerstoffentwickelung fortdauert; die Masse besteht alsdann aus einem Gemenge von Chlorkalium und überchlorsaurem Kali, welche man leicht, da das letztere nur in 63 Th. kalten Wassers löslich ist, durch Auflösen und Krystallisiren von einander trennt. Das überchlorsaure Kali wird gebildet, indem ein Theil des chlorsauren Kali's an einen anderen Sauerstoff abgiebt; man erhält davon etwas weniger, als die Hälfte des angewandten chlorsauren Kali's beträgt.

der Ueberchlorsäure, Gl.

116. Um die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali zu scheiden, setzt man zu einer Auflösung desselben so lange Kieselfluorwasserstoffsäure, deren Darstellung ich bei den Wasserstoffsäuren anführen will, hinzu, als noch eine Trübung der Flüssigkeit erfolgt. Die Kieselfluorwasserstoffsäure verbindet sich nämlich mit dem Kali zu einer unlöslichen Verbindung; durch Filtration trennt man den Niederschlag von der Auflösung der Ueberchlorsäure. Um diese ganz rein von Kieselflufssäure zu erhalten, sättigt man sie mit Baryterde, und dampft die Auflösung des überchlorsauren Baryts ein, bis sie sehr concentrirt ist; dabei scheidet sich jede Spur von kieselflufssaurem Baryt oder Kali ab. Zu dem Barytsalz, welches man in wenig Wasser auflöst, setzt man genau so viel Schwefelsäure, bis eine herausgenommene Probe weder von Schwefelsäure, noch von einer Barytauflösung getrübt wird.

Die Ueberchlorsäure kann man gleichfalls erhalten, wenn man Chlorsäure bis zu einem bestimmten Punkt abdampft, so lange nämlich, als sich noch chlorichte Säure entwickelt, indem die Chlorsäure sich dabei auf ähnliche Weise zersetzt, wie bei der Zerlegung des chlorsauren Kali's durch Schwefelsäure.

Eigenschaften derselben.

117. Die Auflösung der Ueberchlorsäure kann man, ohne dafs eine Zersetzung erfolgt, bis zu einem specifi-

schen Gewichte von 1,65 eindampfen, und die Säure, welche bei 200° kocht, überdestilliren. Sie ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, ohne es zu bleichen; sie löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff auf, und wird nicht durch schweflichte Säure oder Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, ein Beweis, dafs Chlor und Sauerstoff durch eine grofse Verwandtschaft in dieser Säure mit einander verbunden sind. Destillirt man die Ueberchlorsäure mit der fünffachen Menge Schwefelsäure, so wird der gröfste Theil zersetzt, und ein kleiner Antheil verdichtet sich als eine feste Masse, welche bei 45° schmilzt; sie enthält in diesem Zustande weniger Wasser als die flüssige Säure, und hat dazu eine grofse Verwandtschaft.

Ueberchlorsaure Salze.

118. Die Ueberchlorsäure hat eine so grofse Verwandtschaft zu den Basen, dafs selbst die Schwefelsäure das überchlorsaure Kali bei der gewöhnlichen Temperatur nicht zersetzt. Das überchlorsaure Ammoniak und das überchlorsaure Kali sind nur wenig in Wasser löslich; die übrigen überchlorsauren Salze, nur wenige ausgenommen, zerfliefsen an der Luft, wie z. B. das überchlorsaure Natron, die überchlorsaure Kalkerde, Magnesia und das überchlorsaure Kupferoxyd. Die Ueberchlorsäure bildet nur neutrale Salze, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; geglüht, entwickeln die Salze, in denen das Metall der Basis eine gröfsere Verwandtschaft zum Chlor als zum Sauerstoff hat, wie dieses z. B. mit dem Kalium und dem Natrium der Fall ist, Sauerstoff, und ein Chlormetall bleibt zurück.

2. Chlorsäure.

Darstellung der Chlorsäure, $\dot{\dot{\text{Cl}}}$.

119. Die Chlorsäure gewinnt man ganz auf dieselbe Weise aus dem chlorsauren Kali, wie die Ueberchlorsäure aus dem überchlorsauren Kali, nur mufs man die Flüssigkeit, wenn man die Baryterde ausgeschieden hat, entweder bei der gewöhnlichen Temperatur unter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure, oder bei einer sehr

gelinden Temperatur abdampfen; man kann sie zuletzt als eine syrupsdicke Flüssigkeit erhalten, wovon ein Tropfen auf Papier oder Leinwand geworfen, diese augenblicklich bleicht und sie gleich darauf entzündet. Im diluirten Zustande röthet sie Lackmuspapier und bleicht es erst nachher; Zink löst sie unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs übergossen, wird sie vollständig zersetzt, indem Chlor sich ausscheidet und Wasser gebildet wird; schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff und andere brennbare Körper zerlegen sie, indem sie sich oxydiren.

Chlorsaure Salze.

120. Die Chlorsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen, mit denen sie nur neutrale Salze, welche die Pflanzenfarben nicht verändern, bildet. Das Kalisalz ist das schwerlöslichste; die übrigen sind sehr leicht löslich. Die chlorsaure Baryterde und Strontianerde, das chlorsaure Bleioxyd, und besonders das chlorsaure Silberoxyd, kann man in schönen Krystallen erhalten; eben so das chlorsaure Natron und das chlorsaure Ammoniak. Die übrigen Salze zerfliefsen fast alle, z. B. die chlorsaure Kalkerde und Magnesia, das chlorsaure Kupferoxyd und Zinkoxyd. Man erhält diese Salze, wenn man entweder chlorsaures Kali mit der in Wasser löslichen Kieselfluorverbindung zersetzt, oder wenn man die Basen zu Chlorsäure hinzusetzt. Nur das chlorsaure Kali und Natron, auf welche ich beim Kalium und Natrium wieder zurückkommen werde, sind wegen ihrer Anwendung von Interesse; die übrigen sind nur als Verbindungen der Chlorsäure interessant.

3. Unterchlorichte Säure.

Darstellung der unterchlorichten Säure, Ėl.

121. Giefst man in eine grofse, mit Chlorgas gefüllte Flasche Quecksilberoxyd, welches man mit der zwölffachen Menge Wassers angerührt hat, verschliefst die Flasche mit einem Kork und schüttelt sie stark, so wird das Chlor vollständig absorbirt, und es bildet sich, wenn man einen Ueberschufs von Quecksilberoxyd angewandt

hat, eine unlösliche Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd, und im Wasser ist unterchlorichte Säure aufgelöst. Die Flüssigkeit filtrirt man, und destillirt sie im luftleeren Raume; durch Rectificiren erhält man sie concentrirt. Im concentrirten Zustande ist die Auflösung schwach gelblich gefärbt; der Geruch derselben ist von dem des Chlors etwas verschieden. Aus dieser Auflösung kann man sie gasförmig erhalten, wenn man etwas davon in eine über Quecksilber umgestürzte Glocke steigen läfst, und dazu feste salpetersaure Kalkerde in Stücken hineinbringt; diese löst sich in Wasser auf und treibt die Säure aus, welche alsdann vom Quecksilber, wodurch sie zersetzt wird, durch die Auflösung getrennt ist. Reiner und besser erhält man sie, wenn man eine grofse Flasche mit trocknem Chlorgase füllt und in dieselbe ein kleines Rohr, welches man zu $\frac{2}{3}$ mit Quecksilberoxyd und zu $\frac{1}{3}$ mit feinem trocknem Sand gefüllt hat, hineinbringt, darauf die Flasche luftdicht verschliefst und durch Schütteln Sand und Quecksilber aus dem Glasrohr herausfallen läfst. Die Farbe des Chlors verschwindet sehr schnell und wenn man das Gefäfs unter Quecksilber öffnet, so füllt es sich damit zur Hälfte.

in Wasser aufgelöst,

als Gas.

122. Das Gas ist farblos, und 1 M. Wasser löst mehr als 100 M. davon auf. Erwärmt, zersetzt es sich in Chlor und Sauerstoff mit Explosion und Entwickelung von Wärme und Licht; in der wässerigen Auflösung ist es beständiger, doch zersetzt es sich auch nach und nach, indem Chlorsäure, Chlor und Sauerstoff sich bilden; directes Sonnenlicht beschleunigt die Zersetzung. Viele Substanzen, welche man in das Gas hineinbringt, zersetzen es mit Explosion, z. B. Schwefel, Phosphor, verschiedene Metalle, selbst Fliefspapier.

Eigenschaften des Gases,

Hundert Theile des Gases geben durch Wärme zersetzt 150 Th., wovon 100 Th. durch Kali absorbirt werden, folglich Chlor sind; die zurückbleibenden 50 Th. sind Sauerstoff. Ein Maafs der Gasart besteht demnach aus 1 M. Chlor und $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff. Läfst man die

unterchlorichte Säure auf 1 M. gasförmige Chlorwasserstoffsäure wirken, so bildet sich Wasser und 1 M. Chlor; $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas der Chlorwasserstoffsäure hatte sich demnach mit $\frac{1}{4}$ M. Sauerstoff der unterchlorichten Säure verbunden, und $\frac{1}{2}$ M. Chlor war dadurch frei geworden.

der wäfserigen Auflösung,

123. In der concentrirten wäfserigen Auflösung zersetzt sich die unterchlorichte Säure bei der gewöhnlichen Temperatur rasch in Chlorsäure und Chlor; Sonnenlicht, Wärme und eckige Körper beschleunigen diese Zersetzung, in einer verdünnten Auflösung erhält sie sich aber viel länger. Wasserstoff wirkt nicht darauf; Schwefel, Phosphor und Arsenik entwickeln Chlor, und Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure bilden sich. Eisen zersetzt sie, indem Chlor sich entwickelt, und Eisenoxyd und Eisenchlorid entstehen; andere Metalle zersetzen sie nur, wenn zugleich eine Säure, womit das Metalloxyd eine lösliche Verbindung eingeht, gegenwärtig ist, und zwar unter Entwickelung von Chlor. Gold und Platin wirken nicht darauf ein. Quecksilber zersetzt sie sogleich, indem Quecksilberoxydchlorid gebildet wird. Silber entwickelt Sauerstoff, indem sich Chlorsilber bildet.

Von Brom und Jod wird sie, indem sich Bromsäure und Jodsäure bilden, zerlegt. Ihr Verhalten gegen Brom zeigt, dafs sie eine noch stärker oxydirende Substanz als Salpetersäure ist. Viele Metalloxyde werden dadurch höher oxydirt, z. B. das Chromoxyd zu Chromsäure; einige Chlormetalle, z. B. Chlormangan, werden dadurch in Oxyde verwandelt, indem sich Chlor entwickelt.

der unterchlorichtsauren Salze.

124. Die unterchlorichte Säure kann man mit starken Basen direct verbinden, wenn man die Auflösung derselben zu der Basis allmählig zusetzt, und bei jedem Zusatz die Flüssigkeit abkühlt; ein Ueberschufs von Basis macht die Verbindung beständiger, so kann man sie mit Kali, Natron, Baryt, Kalk, Magnesia u. s. w. verbinden. Fällt man die Auflösung des Baryt- und Kalksalzes mit schwefelsauren Salzen, so kann man die Säure

ıuch mit anderen Metalloxyden verbunden erhalten. Mit chwachen Basen kann man sie nicht verbinden. Queckilberoxyd z. B., in Wasser vertheilt, giebt mit Chlor Quecksilberoxydchlorid und unterchlorichte Säure, die, venn auch viel Ueberschufs von Quecksilberoxyd voranden ist, sich nicht damit verbindet. Die unterhlorichtsauren Salze der starken Basen zersetzen sich lurch eine geringe Temperaturerhöhung und durch das ionnenlicht sehr leicht, indem chlorsaure Salze und Chlormetalle sich bilden. Das Kali-, Natron-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalz kann man ohne Zersetzung uner der Glocke der Luftpumpe trocken erhalten. Setzt ıan zu einer Auflösung von unterchlorichtsaurer Kalkrde, die überschüssige Kalkerde enthalten kann, Eisenxyd, Mangansuperoxyd und andere Oxyde dieser Art, o wird sie, ohne dafs diese Oxyde sich verändern, in Chlorcalcium und Sauerstoff zerlegt, wobei diese Oxyde uf ähnliche Weise wie bei Zersetzung des oxydirten Vassers, als Contactsubsubstanzen, wirken.

An Verwandtschaft steht diese Säure der Kohlensäure gleich; sie kann die Kohlensäure austreiben, und vird durch einen Strom Kohlensäure aus ihren Verbinungen ausgeschieden. Die unterchlorichtsauren Salze erhalten sich auf ähnliche Weise, was ihre oxydirende Eigenschaften anbetrifft, wie die Auflösung der Säure. etzt man zu einer Auflösung eines unterchlorichtsauren alzes Schwefelsäure im Ueberschufs, so entwickelt sich nterchlorichte Säure, ist darin zugleich ein Chlormetall ı hinreichender Menge enthalten, so entweicht unter ufbrausen Chlor, setzt man nur so viel Schwefelsäure inzu, als nothwendig ist, um die Basis des unterchlochtsauren Salzes zu sättigen, so erhält man nur unterılorichte Säure. Man kann aus dem Chlorkalk, wenn ıan ihn vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure so lange ersetzt, bis sich ein wenig freies Chlor zeigt, unterchlochte Säure darstellen. Leitet man Chlor in eine Aufsung eines unterchlorichtsauren Salzes, und destillirt,

so erhält man unterchlorichte Säure, zugleich aber ändert sich eine grofse Menge des unterchlorichtsauren Salzes in chlorsaures Salz und Chormetall um.

Die Bleichflüssigkeiten.

125. In den Bleichflüssigkeiten ist diese Säure die wirksame Substanz; im Grofsen wird insbesondere ihre Verbindung mit Kalkerde, der Chlorkalk, auf welchen ich bei den Salzen zurückkommen werde, dargestellt, indem man auf Kalkerdehydrat Chlor einwirken läfst. Da die unterchlorichtsauren Salze sich in chlorsaure Salze und Chlormetalle z. B. unterchlorichtsaure Kalkerde in chlorsaure Kalkerde und Chlorcalcium, $3\,\dot{Ca}\,\dot{Cl} = 2\,Ca\,Cl$ und $\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$, zersetzen, so mufs sich in den unterchlorichtsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1:1 verhalten und von 2 Th. Kalkerde mufs der eine Theil seinen Sauerstoff an die Hälfte des zugeleiteten Chlors abgeben, und Chlorcalcium wird gebildet, während der andere Theil unterchlorichtsaure Kalkerde bildet, $2\dot{Ca}$ und $2Cl = Ca\,Cl$ und $\dot{Ca}\,\dot{Cl}$.

$3.\,\dot{Ca}\,\dot{Cl} = 2\,Ca\,Cl$ u. $\dot{Ca}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Cl}$.

Ein Atom unterchlorichte Säure bleicht eben so viel als 2 Doppelatome Chlor. Was die bleichenden Eigenschaften dieser Salze anbetrifft, so geben sie ohne Zusatz von Säure Sauerstoff an die Pigmente ab, mit Zusatz von überschüssiger Säure entwickelt sich Chlor. Das Bleichen durch diese Verbindungen findet also auf ähnliche Weise, wie bei der Rasenbleiche statt, bei welcher, mit Beihülfe von Wasser, durch Einwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff der Luft auf die Pigmente einwirkt; versetzt man sie aber mit Säure, so entwickelt sich Chlor und dieses wirkt auf die Pigmente ein.

126. Wenn man chlorsaures Kali mit diluirter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, so erhält man ein Gemenge von unterchlorichter Säure und Chlor. Aufser diesen drei Oxydationsstufen sind bis jetzt keine anderen mit Bestimmtheit nachgewiesen worden; da es vielleicht noch eine Oxydationsstufe zwischen der Chlorsäure und der unter-

unterchlorichten Säure giebt, so ist es zweckmäfsig, ihr diesen Namen zu geben.

Zusammensetzung der Säuren des Chlors und der Salze derselben.

127. Glüht man chlorsaures Kali, so bleibt Chlorkalium zurück und reines Sauerstoffgas entweicht, welches man sowohl dem Maafse nach bestimmt, und daraus das Gewicht berechnet, als auch aus dem Gewichtsverlust des geglühten Salzes findet; wie viel Chlor mit Kalium verbunden ist, und wie viel Sauerstoff mit dem Kalium sich vereinigt, findet man aus Versuchen, welche ich beim Kalium anführen werde.

Zusammensetzung.

$$100 \text{ chlorsaures Kali} = \begin{cases} 60{,}85 \text{ Chlorkalium} = \begin{cases} 31{,}96 \text{ Kalium.} \\ 28{,}89 \text{ Chlor.} \end{cases} \\ 39{,}15 \text{ Sauerstoff.} \end{cases}$$

31,96 Th. Kalium vereinigen sich mit 6,53 Th. Sauerstoff; mit 28,89 Th. Chlor waren also 32,62 (39,15 — 6,53) Theile Sauerstoff verbunden, welches auf 100 Th. Chlor 112,956 Th. Sauerstoff beträgt, oder auf 2 M. Chlor 5 M. Sauerstoff $\left(\frac{100}{2{,}44} : \frac{112{,}956}{1{,}1026} :: 2 : 5\right)$. Aufserdem folgt aus diesem Versuche, dafs in den neutralen chlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 5 (6,53 : 32,6) verhält.

der Chlorsäure, der chlorsauren Salze,

128. Da das überchlorsaure Kali, wenn es durch Hitze zerlegt wird, reines Sauerstoffgas und Chlorkalium giebt, so hat man auf dieselbe Weise, wie beim chlorsauren Kali, gefunden, dafs 100 Th. Chlor in der Ueberchlorsäure mit 158,138 Th. Sauerstoff, oder 2 M. Chlor mit 7 M. Sauerstoff darin verbunden sind, und dafs in den überchlorsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 7 sich verhalte.

der Ueberchlorsäure und ihrer Salze

Die Zusammensetzung der unterchlorichten Säure habe ich schon angeführt.

VI. Jod und Sauerstoff.

1. Ueberjodsäure = 1 M. Jodgas + $3\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas,
2. Jodsäure = 1 - - + $2\frac{1}{2}$ - -
3. Jodichte Säure = 1 - - + 1 - -

1. Ueberjodsäure.

Darstellung der Ueberjodsäure, J.

129. Leitet man in eine Auflösung von jodsaurem Natron, zu welcher man Natron hinzusetzt, Chlor, so scheidet sich basisch überjodsaures Natron als ein schweres krystallinisches Pulver aus; eine erhöhte Temperatur befördert den Procefs. Sehr bequem erhält man dieses Salz, wenn man zu 1 Th. Jod, welchen man mit 10 Th. Wasser übergiefst, zuerst so lange Chlor leitet, bis sich alles Jod aufgelöst hat, dann 7 Th. lufttrocknes kohlensaures Natron, in Wasser gelöst, hinzusetzt, und darauf, indem man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so lange Chlor hindurchleitet, als noch sich von dem Salz ausscheidet. Löst man dieses in Salpetersäure auf, und setzt zu der Auflösung salpetersaures Silberoxyd hinzu, so fällt überjodsaures Silberoxyd nieder, welches man durch Auflösen in warmer Salpetersäure beim Erkalten in Krystallen erhält. Mit Wasser übergossen, zerlegt sich dieses Salz in basisch überjodsaures Silberoxyd, welches ungelöst zurückbleibt, und in Ueberjodsäure, welche sich in Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfen die Ueberjodsäure in Krystallen, welche in trockner Luft sich nicht verändern: erhitzt, schmelzen sie bei 130°, bei 160° verlieren sie ihr Krystallwasser und bei 190° geben sie Sauerstoff ab, indem sich zuerst Jodsäure bildet, welche, wenn man das Erhitzen fortsetzt, sich in Jod und Sauerstoff zerlegt; mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sie Chlor und Jodsäure bleibt zurück. In Alkohol und Aether ist sie ziemlich löslich; sie giebt sehr leicht Sauerstoff ab, in Berührung mit überschüssigem Zink z. B. wird sie vollständig reducirt. Neutralisirt man das Natronsalz mit Salpetersäure und fällt die Auflösung desselben mit einem neu-

Eigenschaften derselben.

tralen salpetersauren Baryt-, Blei- oder Kalksalze, so reagirt die Flüssigkeit sauer; durch das Bleisalz kann alle Ueberjodsäure herausgefällt werden, und aus dem Bleisalz kann man, indem man es mit Schwefelsäure zerlegt, leicht reine Ueberjodsäure gewinnen. Die überjodsauren Salze sind noch wenig untersucht. Löst man das basische Silbersalz durch Unterstützung von Wärme in Salpetersäure auf und läfst die Auflösung erkalten, so sondert sich das Silbersalz, $\dot{Ag}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 3\dot{H}$, in gelben Krystallen aus.

Glüht man jodsaure Baryterde, Kalkerde oder Strontianerde, löst den Rückstand in Salpetersäure auf und versetzt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt basisch überjodsaures Silberoxyd nieder, indem sich beim Glühen, wobei Jod und Sauerstoff weggehen, ein sehr basisches Salz bildet. Jodsaures Kali giebt, geglüht, kein überjodsaures Salz, welches man jedoch auf dieselbe Weise, wie das Natronsalz, erhält und zwar scheidet sich das neutrale Salz krystallinisch, $\dot{K} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, aus. Versetzt man die Auflösung desselben mit kaustischem Kali und dampft sie zur Krystallisation ab, so erhält man ein basisches Salz in kleinen Krystallen von $\dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$.

Das basisch überjodsaure Natron ist in kaltem Wasser fast unlöslich, im warmen etwas leichter; aus der heifsen Auflösung erhält man es beim Erkalten derselben krystallinisch $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 3\dot{H}$. Löst man es in Ueberjodsäure auf, so erhält man beim Verdampfen der Lösung Krystalle von $\dot{Na} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$.

2. Jodsäure.

Darstellung der Jodsäure, $\overset{\cdot\cdot\cdot}{J}$.

130. Wenn man Jod mit dem ersten Hydrat der Salpetersäure in einem Kolben erwärmt, und das Jod, welches im Halse des Kolbens sich ansetzt, mit der Säure wieder herunterspült, so oxydirt sich das Jod vollständig zu Jodsäure, welche, indem man die Salpetersäure zum gröfsten Theil verdampft, aus der erkalteten Flüssigkeit

in schönen Krystallen sich aussondert. Man erhält sie gleichfalls, wenn man 1 Th. jodsaures Natron in 4 Th. Schwefelsäure, wozu man etwas Wasser hinzugesetzt hat, auflöst und die Auflösung bis zum Kochen erhitzt: beim Erkalten krystallisirt sie aus der Auflösung heraus, worauf man sie auf ein Stückchen Thon legt, welches die anhängende saure Flüssigkeit einsaugt. Am vortheilhaftesten erhält man die Jodsäure, wenn man das jodsaure Kali von der Bereitung des Jodkaliums in heifsem Wasser auflöst und mit einer heifsen Auflösung von Chlorbarium fällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt und die filtrirte Auflösung zur Krystallisation abdampft. Löst man sie nachher in warmer Schwefelsäure oder Salpetersäure wieder auf, so erhält man sie in schönen Krystallen. Sie ist leicht in Wasser, jedoch nur sehr wenig in Alkohol löslich; werden Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, zu ihrer Auflösung in Wasser gesetzt, so entziehen diese der Auflösung das Wasser, und die Jodsäure krystallisirt heraus. Die Krystalle sind wasserfrei, verändern sich nicht in trockener Luft, und erhitzt zerlegen sie sich in Jod und Sauerstoffgas; sie lösen sich sehr leicht in Wasser auf. Die Auflösung der Jodsäure oxydirt alle Metalle, selbst Platin und Gold.

Eigenschaften derselben.

Salze derselben.

Die jodsaurenSalze erhält man entweder durch directe Verbindung der Basis mit der freien Säure, z. B. das Ammoniak-, Magnesia-, Kobalt- und Nickelsalz, oder indem man das lösliche Salz der Basis mit jodsaurem Kali oder Natron fällt, z. B. das Kalk-, Strontian-, Baryt-, Silberoxyd-, Quecksilberoxydul-, Zinkoxyd-, Bleioxydsalz. Mit Kali, Natron und Ammoniak verbindet sich die Jodsäure zu neutralen, in Wasser löslichen Salzen, welche die Pflanzenfarben nicht verändern. Das Kali und Ammoniaksalz sind wasserfrei, sie krystallisiren in Würfeln, jenes ist in 13,45 Th. Wassers löslich, dieses in 6,9 kochendem und 38,5 kaltem. Jodsaure Magnesia, die in 3 kochenden und 9,43 kalten Wassers löslich ist, erhält man in kleinen Krystallen.

$\dot{M}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 4\dot{\bar{H}}$. Das jodsaure Kobaltoxyd, $\dot{C}o\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + \dot{\bar{H}}$, Nickeloxyd, $\dot{N}i\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + \dot{\bar{H}}$, Zinkoxyd, $\dot{Z}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 2\dot{\bar{H}}$, Manganoxydul, $\dot{M}n\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, Kupferoxyd, $2\dot{C}u\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 3\dot{\bar{H}}$, sind sehr wenig in Wasser löslich; jodsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, Quecksilberoxydul, $\dot{\bar{H}}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, und Silberoxyd, $\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J}$, sind unlöslich in Wasser, das letztere ist löslich in Ammoniak und krystallisirt aus der Auflösung unverändert heraus. Jodsaure Baryterde, die sehr wenig löslich im Wasser ist, scheidet sich krystallinisch aus einer salpetersauren Auflösung aus, wenn sie mit Ammoniak versetzt wird, $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + \dot{\bar{H}}$. Jodsaure Strontianerde ist, heifs gefällt, pulverförmig, $\dot{S}r\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + \dot{\bar{H}}$, kalt gefällt, krystallinisch, $\dot{S}r\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 6\dot{\bar{H}}$; jodsaure Kalkerde ist ein krystallinischer Niederschlag, $\dot{C}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + 5\dot{\bar{H}}$; beide sind wenig in Wasser löslich.

Jodsaures Natron und Jodnatrium, $\dot{N}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{J} + NaJ + 20\dot{\bar{H}}$.

131. Wenn man zu einer Auflösung von Natron so viel Jod hinzugesetzt hat, bis sie eine braune Färbung anzunehmen anfängt, und diese Auflösung bei ungefähr 0° hinstellt, so sondern sich daraus Krystalle aus, von denen man nicht mit Sicherheit bestimmen kann, ob sie eine Verbindung des Natrons mit einer besonderen Oxydationsstufe des Jods sind, oder eine Verbindung von jodsaurem Natron mit Jodnatrium. Nur mit Natron ist es bisher gelungen, eine solche Verbindung darzustellen; setzt man eine Auflösung zu der Auflösung verschiedener anderer Salze, z. B. zu einem Kalksalze, so fällt jodsaure Kalkerde nieder und ein Jodmetall bleibt in der Auflösung zurück. Setzt man zu einer Auflösung der Natronverbindung Alkohol hinzu, so fällt jodsaures Natron, als in Alkohol unlöslich, zu Boden und Jodnatrium löst sich auf. Setzt man Salpetersäure zu der Auflösung hinzu, so fällt Jod nieder und Jodsäure bleibt in der Auflösung. Sieht man dieses Salz als jodichtsaures Natron an, so verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 2; sieht man es als eine Verbindung von Jodnatrium mit jodsaurem Natron

2. NaO J 2 O = NaO J 5 O und NaJ.

an, so ist in beiden Verbindungen eine gleiche Menge Jod enthalten; dies ist um so wahrscheinlicher, da man eine krystallisirte Verbindung von jodsaurem Natron mit Chlornatrium, $\dot{Na}\dddot{J} + 2Na\,Cl + 12\dot{H}$, erhalten hat, als man die Flüssigkeit von der Darstellung des überjodsauren Natrons zur Krystallisation abdampfte.

Zusammensetzung der Ueberjodsäure und ihrer Salze,

132. Um die Zusammensetzung der Ueberjodsäure und überjodsauren Salze zu bestimmen, wurde neutrales Silbersalz untersucht, indem sowohl die Sauerstoffmenge, welche es beim Glühen entwickelte, bestimmt wurde, als der Silbergehalt vermittelst Chlorwasserstoffsäure; darnach sind darin mit 100 Th. Jod 44,32 Th. Sauerstoff verbunden, und der Sauerstoff der Basis verhält sich zum Sauerstoff der Säure in den neutralen Salzen wie 1 : 7, und in den basischen wie 2 : 7.

der Jodsäure und ihrer Salze,

133. Die Zusammensetzung der Jodsäure und jodsauren Salze hat man auf dieselbe Weise bestimmt, wie die der Chlorsäure und chlorsauren Salze, indem man eine gewogene Quantität jodsaures Kali glühte, welches in Jodkalium und Sauerstoff dadurch zerlegt wird, und das Gewicht von beiden bestimmte. Nach diesem Versuche verbinden sich 100 Th. Jod mit 31,66 Th. Sauerstoff, und der Sauerstoff der Basis verhält sich in den neutralen Salzen zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 5.

VII. Brom und Sauerstoff.

Bromsäure = 1 M. Bromgas + 2½ M. Sauerstoffgas.

Bromsäure.

Darstellung der Bromsäure, $\dddot{Br}$.

134. Bromsauren Baryt versetzt man, sehr fein gepulvert, so lange mit Schwefelsäure, bis die ausgeschiedene Bromsäure etwas Schwefelsäure enthält und diese entfernt man durch vorsichtiges Zusetzen einer Baryterdelösung. Man kann die Auflösung, welche man so erhält, und die farblos ist, bis zur Syrupsdicke eindampfen; länger erwärmt, destillirt sie zum Theil über, zum

Theil wird sie zersetzt. Die Bromsäure oxydirt, wie die Jod- und Chlorsäure, sehr viele Substanzen; ihre Salze haben viel Aehnlichkeit mit den jodsauren Salzen.

Aufser der Bromsäure kennt man keine andere Oxydationsstufe des Broms mit Bestimmtheit; übrigens ist es nicht unwahrscheinlich, dafs es unterbromichtsaure Salze giebt, welche den unterchlorichtsauren analog sich verhalten, und welche man auf ähnliche Weise, wie diese, erhält; da, so lange man zu einer Kalilösung Brom nicht im Ueberschufs zugesetzt hat, die gelbliche Flüssigkeit das Vermögen zu bleichen besitzt. Alle Versuche, auf ähnliche Weise Ueberbromsäure darzustellen, wie Ueberjodsäure und Ueberchlorsäure, sind bisher mifslungen.

Zusammensetzung der Bromsäure und ihrer Salze.

135. Die Zusammensetzung der Bromsäure hat man auf dieselbe Weise, wie die der Chlor- und Jodsäure, durch Glühen des bromsauren Kali's bestimmt; 100 Th. Brom verbinden sich mit 51,11 Th. Sauerstoff, und der Sauerstoff der Bromsäure verhält sich zum Sauerstoff der Basis in den bromsauren Salzen wie 5 : 1.

Das bromsaure Kali erhält man, wenn man zu einer Auflösung von Kali in Wasser bis zur vollständigen Zersetzung desselben Brom hinzusetzt. Es ist in 15,2 kaltem Wasser löslich. Bromsaures Natron ist in 2,7 Th. Wasser löslich und wird leicht in grofsen Tetraëdern krystallisirt erhalten. Das bromsaure Ammoniak zersetzt sich, wie das chlorsaure, so leicht, dafs man es kaum im festen Zustande aufbewahren kann, indem der Wasserstoff des Ammoniaks sich mit dem Sauerstoff der Säure verbindet. Das Baryterdesalz, welches in 24 Th. kochendem und 130 Th. kaltem Wasser löslich ist, erhält man durch Fällung, indem man heifse Auflösungen von essigsaurem Baryt und bromsaurem Kali mit einander versetzt, krystallinisch, $\dot{B}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+\dot{H}$; das Silbersalz gleichfalls durch Fällung, es ist wasserfrei, in Ammoniak löslich; durch freiwilliges Verdunsten dieser Auflösung erhält man eine krystallisirte Verbindung, $\dot{A}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+2NH^3$; ebenso das Quecksilberoxydulsalz, es ist unlöslich im

Wasser, zersetzt sich mit heifsem Wasser in ein gelbes basisches Salz, $\dot{Hg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}$ und in Bromsäure, worin sich das neutrale Salz auflöst, welches beim Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen, $\dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}$, sich ausscheidet. Löst man Bleioxyd in Bromsäure auf, so krystallisirt aus der heifsen concentrirten Auflösung beim Erkalten das Bleisalz in kleinen Krystallen, $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+\dot{H}$, heraus; es ist in 75 Th. Wassers löslich. Eben so erhält man das Quecksilberoxydsalz, $\dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+2\dot{H}$, welches in 64 Th. kochendem und 650 Th. kaltem Wasser löslich ist. Das Strontianerdesalz, $\dot{Sr}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+\dot{H}$, ist in 3, das Kalkerdesalz, $\dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+\dot{H}$, in 1,1, das Magnesiasalz, $\dot{Mg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+6\dot{H}$, in 1,4 Th. Wasser löslich, das Zinksalz, $\dot{Zn}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+6\dot{H}$, ist in 1 Th. Wasser löslich; das Cadmiumsalz, $\dot{Cd}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+\dot{H}$, ist in 0,8 Th. Wasser löslich; das Kupferoxydsalz, $\dot{Cu}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+5\dot{H}$, krystallisirt schwierig. Diese leicht löslichen Salze erhält man durch Auflösung der kohlensauren Basen in der Bromsäure. Das Nickeloxydsalz, $\dot{Ni}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+6\dot{H}$, ist in 3,58 Th., das Kobaltoxydsalz, $\dot{Co}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}+6\dot{H}$, in 2,2 Th. kaltem Wasser löslich, man erhält beide durch Zersetzung der schwefelsauren Basen mit bromsaurer Baryterde und Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe in Octaëdern; sie sind mit dem Magnesia- und Zinksalze isomorph, so wie das Strontianerde- dem Bleioxydsalze isomorph ist.

VIII. Kiesel und Sauerstoff.

Kieselsäure = 100 Kiesel + 108,18 Sauerstoff.

Kieselsäure.

Vorkommen der Kieselsäure, $\dddot{Si}$.

136. Wie verbreitet die Kieselsäure ist, habe ich schon früher erwähnt, doch werde ich auf die verschiedenen Arten, unter denen sie sowohl als ihre Verbindung auf der Erdoberfläche vorkommen, in einer besonderen Abtheilung weitläufig zurückkommen. Sie kommt

Quarz.

gewöhnlich im krystallisirten Zustande vor, oft in schö-

nen durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche durch eine bedeutende Härte sich auszeichnen und ein specifisches Gewicht von 2,6 haben. In der stärksten Hitze, welche man im Schmelzofen hervorbringen kann, ist sie unschmelzbar; nur durch eine Flamme, in welcher reines Sauerstoffgas die Verbrennung bewirkt (s. I, 1. §. 13. p. 13.), schmilzt sie zu einem klaren Glase. Quarz und Bergkrystall sind fast vollkommen reine Kieselerde. In diesem krystallisirten Zustande wird sie weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen, und verhält sich bei der gewöhnlichen Temperatur gegen alle Substanzen, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, indifferent. Bei einer erhöhten Temperatur dagegen gehört sie zu den stärksten Säuren, so dafs sie nicht allein die Kohlensäure, sondern sogar auch die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen, z. B. aus denen mit Natron oder Kali, austreibt. Einige ihrer Verbindungen mit Kali und Natron sind in Wasser löslich, und wenn man aus dieser Verbindung die Kieselsäure durch eine stärkere Säure ausscheidet, so erhält man sie mit ganz anderen Eigenschaften, als sie im krystallisirten Zustande besitzt. Schmilzt man nämlich 1 Th. gepulverten Quarz mit 4 Th. kohlensauren Kali's, so wird so viel Kohlensäure ausgetrieben, bis der Sauerstoff des freigewordenen Kali's zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1 : 2 sich verhält; das überschüssig zugesetzte kohlensaure Kali wird nicht weiter zerlegt, und die geschmolzene Masse löst sich vollkommen in Wasser auf. Verdünnt man diese Auflösung, so dafs auf 1 Th. des kieselsauren Kali's etwa 20 Th. Wasser kommen, und setzt so viel Säure zur Auflösung hinzu, dafs das Kali genau gesättigt ist, so scheidet sich keine Kieselsäure aus; sie bleibt im Wasser gelöst. Setzt man aber die Säure zu einer concentrirten Auflösung des kieselsauren Kali's hinzu, so scheidet sich die Kieselerde als Gallerte aus, und löst sich nicht auf, wenn man auch viel mehr Wasser hinzusetzt, als das kieselsaure Kali, um nicht durch Säure gefällt zu werden, bedurfte.

Eigenschaften des Quarzes

in zwei Zuständen.

Darstellung der reinen Kieselsäure.

Kann in Wasser gelöst werden.

Eigenschaften der reinen Kieselsäure.

137. Dampft man die Auflösung der Kieselsäure ab, so scheidet sie sich dabei als eine durchsichtige Gallerte aus, welche, vollkommen getrocknet, ein weifses Pulver bildet; in diesem Zustande ist sie in Wasser und Säuren vollkommen unlöslich. Geglüht giebt sie etwas Wasser ab, welches sie aber nur als poröses Pulver condensirt enthält und, der Luft ausgesetzt, bald wiederum aufnimmt; eine chemische Verbindung der Kieselsäure mit Wasser scheint es nicht zu geben. Will man die Kieselerde zu genauen Versuchen chemisch rein darstellen, so schmilzt man gepulverten Quarz mit kohlensaurem Kali, übergiefst die geschmolzene Masse mit Wasser, sättigt sie mit Salzsäure, dampft die Auflösung zur Trockne ab, und setzt dann etwas Salzsäure und reines Wasser hinzu, um die darin löslichen Theile wegzunehmen; das Pulver wäscht man aus, glüht und trocknet es.

Kieselsaure Salze, auf nassem Wege,

138. Wenn man zu Auflösungen verschiedener Salze eine Auflösung von kieselsaurem Kali setzt, so fallen in Wasser unlösliche kieselsaure Verbindungen nieder; auf diese Weise kann man kieselsaure Baryterde, Kalkerde, Thonerde, kieselsaures Bleioxyd u. s. w. darstellen. In diesen Verbindungen ist jedoch die Verwandtschaft der Säure und Basis so schwach, dafs sie durch die schwächsten Säuren, z. B. durch die Kohlensäure oder Essigsäure, zerlegt werden. Bei einer erhöhten Temperatur dagegen übertrifft die Kieselerde die stärksten Säuren an Verwandtschaft, so dafs ein grofser Theil der kieselsauren Verbindungen, welche bei einer erhöhten Temperatur dargestellt worden sind, z. B. Verbindung der Kieselerde mit Thonerde und Kali, mit Talkerde und Kalkerde, durch die stärksten Säuren, die Fluorwasserstoffsäure ausgenommen, nicht wieder zersetzt werden können.

bei erhöhter Temperatur gebildet.

Zusammensetzung der Kieselsäure.

139. Die Zusammensetzung der Kieselsäure, der einzigen bis jetzt bekannten Oxydationsstufe des Kiesels, hat man dadurch ermittelt, dafs man die Gewichtszunahme bestimmt, welche der reine Kiesel erleidet, wenn er sich mit Sauerstoff verbindet; 100 Th. Kiesel verbinden sich

darnach mit 108,18 Th. Sauerstoff, und in 100 Th. Kieselsäure sind also 48,04 Th. Kiesel und 51,96 Th. Sauerstoff enthalten. Das Gesetz, nach welchem die kieselsauren Salze zusammengesetzt sind, hat man durch die Bestimmung des Gewichts der Kieselsäure und der Basen verschiedener Salze ermittelt; man hat fünf verschiedene Reihen von kieselsauren Salzen gefunden. Es verhält sich in ihnen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 und 1 : 6; die Verbindungen, in welchen das Verhältnifs wie 1 : 4 und 1 : 6 ist, sind selten, und welche von den anderen Verbindungen die neutrale sei, kann man durch keine entscheidenden Gründe beweisen.

IX. Bor und Sauerstoff.

Borsäure = 100 Bor + 220,26 Sauerstoff.

Borsäure.

Vorkommen derselben, $\dddot{B}$.

140. Die Borsäure kommt sowohl als Borsäure, wie auch als borsaures Natron in der Natur vor. Heifse Wasserdämpfe dringen nahe bei Siena in den vulkanischen Gegenden der toscanischen Maremnen aus der Erde hervor; sie enthalten an Gasarten Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Stickstoff, Sauerstoff, bituminöse Theile und reifsen mechanisch heifses tropfbar flüssiges Wasser, worin Borsäure, schwefelsaures Ammoniak, Kalkerde, oxydirtes Eisen, Thonerde und Chlorwasserstoffsäure gelöst sind, und Thon mit sich herauf. Das Wasser hat die Borsäure, die in der Tiefe rein oder in Verbindung mit Basen vorkommt und durch die Salzsäure ausgeschieden worden sein kann, aufgelöst. Der heifse Wasserdampf bildet sich dort unstreitig auf dieselbe Weise, wie in der Nähe von Puzzuoli und am Vesuv. Ueber den Oeffnungen, woraus die Wasserdämpfe und das tropfbar flüssige Wasser ausströmen, baut man Bassins und gewöhnlich das eine etwas höher, wie das andere, so dafs

Gewinnung derselben aus heifsen Quellen,

man die wässerige Flüssigkeit von dem einen in das andere fliefsen lassen kann, aus dem vierten läfst man sie in einen grofsen Behälter und nachdem sie sich darin durch Absetzen geklärt hat, in Bleigefäfse abfliefsen, die terrassenartig in zwei Reihen so hinter einander stehen, dafs die Flüssigkeit des einen in das nächstfolgende mit einem Heber abgelassen werden kann. Jede Reihe besteht aus sieben Gefäfsen; sie werden durch heifse Wasserdämpfe, welche dem Boden entströmen und die man herunterleitet, geheizt. Die concentrirte Auflösung läfst man in bleiernen Gefäfsen krystallisiren, die Mutterlauge dampft man mit der Flüssigkeit ein und die Säure trocknet man. Man gewinnt in neun Fabriken, Monte-Carboli, Monte Rotundo u. s. w., die dicht neben einander liegen, 15000 Centner Borsäure. Diese Borsäure ist jedoch noch so unrein, dafs sie nur 76½ Th. krystallisirte Borsäure enthält; durch Umkrystallisiren erhält man sie rein.

aus dem Borax.

Aus dem Borax, welcher aus Natron, Borsäure und Wasser besteht, auf den ich übrigens bei den Natronsalzen zurückkommen werde, gewinnt man die Borsäure, wenn man 1 Th. Borax in 2½ Th. warmen Wassers auflöst, und so lange Salzsäure hinzusetzt, bis das Lackmuspapier stark geröthet wird; die Borsäure scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit in schuppigen Krystallen aus, und mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und geglüht, um die anhängende Säure fortzuschaffen, erhält man sie rein.

Eigenschaften der Borsäure.

141. Die Borsäure ist farblos, schmilzt bei der Rothglühhitze zu einem farblosen Glase, und 100 Th. Wasser lösen bei 10° 2 Th., bei 100° 8 Th. Borsäure auf. Die Auflösung hat einen schwachen, kaum säuerlichen Geschmack, röthet das Lackmuspapier und bräunt das gelbe Curcumapapier, welches sonst nur durch die Basen geschieht. Aus der heifsen Auflösung krystallisirt sie in blättrigen Krystallen, $\ddot{B} + 3\dot{H}$, und enthält alsdann 43,62 Th. Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer gelinden Hitze abgiebt, indem sie verwittert; bei einer etwas hö-

heren Temperatur wird die andere Hälfte gleichfalls ausgetrieben, der Luft ausgesetzt, zieht die geschmolzene Borsäure ihr Wasser wieder an und zerfällt.

Borsaure Salze.

142. Bei der gewöhnlichen Temperatur hat sie nur geringe Verwandtschaft zu den Basen; bei einer erhöhten Temperatur treibt sie die stärksten Säuren aus. Sie verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit den Basen. Mengt man Borax (borsaures Natron) und kohlensaures Natron in einem solchen Verhältniſs, daſs beide gleichviel Natron enthalten, und glüht es, so wird die Kohlensäure ausgetrieben. Löst man die geschmolzene Masse in Wasser auf und dampft sie ein, so erhält man beim Erkalten derselben borsaures Natron in schönen Krystallen, worin der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure sich wie 1 : 3 verhält; dieses Salz ist unstreitig als das neutrale anzusehen. Im Borax verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 6. Gegen Weinsteinsäure verhält sie sich wie eine Basis. Die weinsteinsaure Borsäure bildet mit dem weinsteinsauren Kali ein Doppelsalz, welches eben so zusammengesetzt ist wie die weinsteinsauren Doppelsalze des Antimonoxyds und der arsenichten Säure.

Zusammensetzung der Borsäure.

143. Die Zusammensetzung der Borsäure läſst sich durch die Gewichtszunahme des Bors, wenn es sich zu Borsäure oxydirt, zwar nicht ganz genau, aber doch ziemlich annähernd bestimmen; darnach enthält sie 68 p. C. Sauerstoff. Da aber der Sauerstoff des Natrons und des Wassers im Borax in einem einfachen Verhältniſs zu dem der Borsäure, wie bei allen übrigen Salzen, stehen muſs, so hat man durch die genaue Bestimmung des Wassers und Natrons den Sauerstoffgehalt noch genauer berechnen können; darnach beträgt er 68,78 p. C.

X. Kohlenstoff und Sauerstoff.

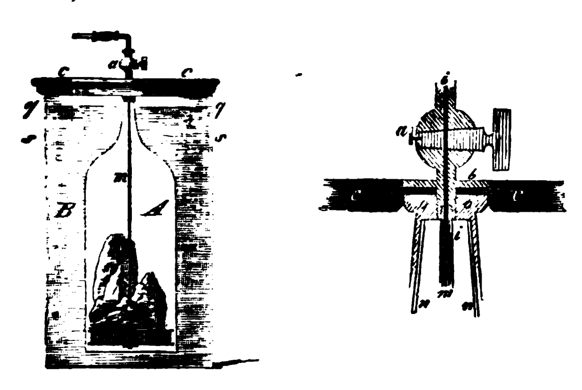
1.	Kohlensäure	= 100 Kohle	+ 266,66	Sauerstoff.
2.	Kohlenoxyd	= -	+ 133,33	-
3.	Oxalsäure	= -	+ 200,0	-
4.	Krokonsäure	= -	+ 106,66	-
5.	Mellithsäure	= -	+ 100,0	-

1. Kohlensäure.

Darstellung der gasförmigen Kohlensäure, Ċ.

144. Wie sich die Kohlensäure bei den gewöhn chen Verbrennungsprozessen bildet, und wie sie zusa mengesetzt ist, habe ich schon bei verschiedenen Ge genheiten erwähnt; rein kann man sie sich am beque sten aus ihren Verbindungen mit der Kalkerde darstell welche in der Natur sehr verbreitet sind. Marmor nä lich, Kreide, Kalkstein und die Muschelschaalen besteh aus reiner kohlensaurer Kalkerde; was sich sonst da findet, sind fremde beigemengte Substanzen. Setzt m zur kohlensauren Kalkerde eine starke Säure hinz z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, so ve binden sich diese mit der Kalkerde, und die Kohlensäu wird ausgetrieben. Zur Darstellung derselben wend man ganz denselben Apparat an, wie zur Darstellung d Wasserstoffgases (s. I, 1. p. 19. §. 20.). Die Kreide, d Marmor, oder, wenn man ganz reine Kohlensäure hab will, kohlensauren Kalk, welchen man zu diesem En zweck bereitet, übergiefst man mit Wasser, und gie von Zeit zu Zeit die Säure durch den Trichter hinei Wendet man Schwefelsäure an, so bildet sich schwefel saure Kalkerde, welche nur sehr wenig löslich in Wa ser ist; man mufs alsdann die Kreide oder den Marmo sehr fein gepulvert anwenden, weil einzelne grofse Stück sich bald auf der Oberfläche in schwefelsaure Kalkerd umändern und mit einer Rinde überzogen werden, welch die inneren Theile vor dem Angriffe der Schwefelsäure so schützt, dafs die Entwickelung nur sehr langsam er folgt. Bequemer kann man die Kohlensäure durch Sal petersäure oder Salzsäure gewinnen; sie enthält aber

dann stets einen kleinen Antheil dieser Säuren. Da
n häufig Gefäfse mit Kohlensäure zu füllen oder einen
om gasförmiger Kohlensäure anzuwenden hat, so wen-
t man am bequemsten einen Apparat an, aus dem man
gleich Kohlensäure ausströmen lassen kann und in wel-
em die verbrauchte Kohlensäure sehr bald wieder er-
ert wird. Marmor legt man in gröfsern Stücken auf
Scheibe *h*, welche ringsum mit einem Geflechte um-
ten ist, damit er nicht herunterfällt. Diese Scheibe



mittelst einer Stange *m* an den untern Theil des
hnes *a* befestigt, mit welchem er in die Kappe *oo* einge-
roben, in die der Tubulus *n* der Glocke *A* luftdicht
gekittet ist und in die der Hahn *a* eingeschroben ist.
lem man den Hahn öffnet, füllt man das Gefäfs mit
viel einer wässerigen Schwefelsäure, die ungefähr 10
C. enthält, dafs sie bis in den Hals der Glocke hin-
steigt und verschliefst dann den Hahn. Man öffnet
noch etwa ein- oder zweimal, um die im Halse
rückgebliebene atmosphärische Luft ausströmen zu las-
. An das gebogene Rohr des Hahnes befestigt man
tbindungsröhren oder andere Leitungsröhren, um die
hlensäure, welche durch den Canal *ii* beim Oeffnen
Hahnes ausströmt, zu benutzen. Vermittelst der
tte *b* des Hahnes und der Kappe *o* ist dieser Apparat
dem Brett *cc* befestigt.

der flüssigen.

145. Die Kohlensäure ist bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Luft ein farbloses Gas, welches unter einem Druck von 36 Atmosphären bei 0°, und von 73 Atmosphären bei 30° tropfbar-flüssig wird. Um sie tropfbar-flüssig zu erhalten, wendet man einen ähnlichen Apparat an, wie zur Darstellung des tropfbar-flüssigen Cyans, nur muſs das Glasrohr sehr stark sein. Man gieſst in das eine Ende zuerst etwas Schwefelsäure, und schiebt dann kohlensaures Ammoniak, welches man in sehr dünnes Platinblech eingewickelt hat, bis nahe an die Schwefelsäure hinein; wenn man das andere Ende des Rohres zugeschmolzen hat, dreht man dasselbe, bis die Schwefelsäure mit dem kohlensauren Ammoniak in Berührung kommt.

Eigenschaften derselben.

Erkaltet man nun das zuletzt zugeschmolzene Ende, so destillirt dorthin die Kohlensäure als eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit über. Die flüssige Kohlensäure ist in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, dagegen nur schwer löslich in Wasser, so daſs sie sich nicht damit mischt. In neuerer Zeit hat man in starken eisernen Gefäſsen, die einem Druck von 60° Atmosphäre widerstehen, gröſsere Mengen tropfbar flüssiger Kohlensäure bereitet. Man nimmt dazu ein Gefäſs A von der Gröſse der Quecksilberflaschen und ein kleineres B; in diese schraubt man ein vierkantiges





eisernes

eisernes Stück $C C'$ ein, in dieses wiederum das Stück $e e'$ und durch solches geht eine Schraube $m m'$, an welcher unten ein Ventil o befestigt ist. Das kleinere ist mit dem gröfseren durch das Rohr l, welches in das Rohr C' eingeschroben und in das Stück C mit seinem konischen Ende eingesteckt ist, verbunden; durch die Bänder g g' und ihre Schrauben werden die beiden Gefäfse fest mit einander verbunden; die Bleiplatten ii und aa sind zum sichern Verschlufs eingelegt. In das offene Gefäfs A schüttet man saures kohlensaures Natron, stellt einen kupfernen Cylinder mit der nöthigen Quantität Schwefelsäure hinein und verschliefst es, indem man zuletzt das Ventil o ganz herunterschraubt. Darauf neigt man es etwas, so dafs die Schwefelsäure aus dem kupfernen Cylinder herausfliefst und stellt es wieder aufrecht, wenn man die Zersetzung für vollendet hält. Hat man darauf beide Ventile in die Höhe geschroben und den Cylinder B erkaltet, so condensirt sich in diesem die tropfbar flüssige Kohlensäure. Verschliefst man die Ventile wieder, so kann man den Apparat aus einander nehmen und, indem man das Gefäfs B umkehrt und das Ventil m' öffnet, die flüssige Kohlensäure ausfliefsen lassen, z. B. in ein kleines kupfernes Gefäfs; indem 1 Th. der Kohlensäure gasförmig wird und Wärme verschluckt, verdichtet ein anderer Theil sich zu einer weifsen, weichen, dem Schnee ähnlichen Masse, welche, da sie die Wärme nur wenig leitet, selbst in warmer Luft langsam verdampft; mehrere Stunden vergehen, bis $\frac{3}{4}$ Unzen feste Kohlensäure vollständig verdampft sind. Bewegt man sie in der Luft, so sinkt ihre Temperatur bis unter -78° und unter der Glocke der Luftpumpe bis unter -93°. Hat man sie mit Aether versetzt, wodurch sie das Ansehn von feuchtem Schnee erhält, so sinkt bei ihrem Verdampfen die Temperatur bis auf -99°. Taucht man in ein solches kaltes Gemenge ein Gefäfs mit flüssiger Kohlensäure, so erstarrt dieselbe zu einer nicht porösen Masse, die zu Boden sinkt, so lange bis alles gefroren ist. Die feste Kohlen-

säure ist also schwerer als die flüssige, die flüssige leichter als Wasser.

Kohlensäure und Wasser.

146. Wie sich die Kohlensäure zum Wasser verhält, werde ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuches bei dem Verhalten der Gasarten zu Flüssigkeiten weitläufig entwickeln; auch werde ich bei den Mineralquellen auf diesen Gegenstand zurückkommen. Ein Maafs Wasser nimmt bei der gewöhnlichen Temperatur etwas mehr als 1 Maafs Kohlensäure auf, bei einer niedrigern Temperatur mehr, bei zunehmendem Druck stets dieselbe Menge dem Maafse nach, dem Gewichte nach also im Verhältnifs des angewandten Drucks. Da sie demnach nur wenig vom Wasser absorbirt wird, so kann man sie für die gewöhnlichen Versuche über Wasser auffangen. Das kohlensaure Wasser — so nennt man Wasser, welches mit Kohlensäure gesättigt ist — hat ein specifisches Gewicht von 1,0015, röthet das Lackmuspapier, und zeichnet sich durch einen angenehm stechenden, schwach säuerlichen Geschmack aus.

Brennende Körper verlöschen darin.

147. Taucht man einen brennenden Körper in Kohlensäure, so verlischt er augenblicklich. Der Sauerstoff ist in der Kohlensäure so fest gebunden, dafs nur, wenn man über glühenden kohlensauren Kalk Phosphordämpfe leitet, Kohle ausgeschieden wird, indem sich Phosphorsäure bildet. Andere brennbare Körper, z. B. Kohle, entziehen der Kohlensäure nur bei der Glühhitze die Hälfte ihres Sauerstoffs, wobei Kohlenoxyd gebildet wird. Die Kohlensäure kann aus diesem Grunde den Athmungsprozefs nicht unterhalten, in geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemengt, wirkt sie nicht schädlich.

Ist schwerer als die Luft.

148. Da das specifische Gewicht der Kohlensäure (1,524, s. I, 1. p. 122. §. 142.) gröfser ist, als das der Luft, so kann man aus einem mit Kohlensäure gefüllten Cylinder das Gas in einen anderen, den man darunter hält, giefsen. Legt man ein Thier, z. B. eine Maus, auf den Boden des letzteren, so stirbt es, wenn das Gas hinunterfliefst, unter Zuckungen; giefst man das Gas auf ein

brennendes Licht, so verlischt es. Die Kohlensäure verhält sich jedoch in diesem Falle nicht wie Oel und Wasser, sondern wie eine concentrirte Zuckerauflösung, oder wie Schwefelsäure zum Wasser; denn eine Zeit lang mit atmosphärischer Luft in Berührung, verbreitet sich die Kohlensäure ganz gleichmäſsig in derselben, eben so wie die Zuckerauflösung in Wasser, wenn man sie damit umrührt.

Geruch und Geschmack.

149. Die Kohlensäure hat im gasförmigen Zustande einen eigenthümlich sauren Geruch, und einen etwas zusammenziehenden sauren Geschmack; sie röthet das blaue Lackmuspapier, in der Luft wird dieses aber, wenn die Kohlensäure verfliegt, wieder blau.

Vorkommen derselben.

150. Die Kohlensäure bildet sich bei sehr vielen chemischen Processen, beim Athmen, bei der Gährung, bei der Fäulniſs. Sie findet sich in der atmosphärischen Luft, wie ich schon angeführt habe, und dringt an mehreren Stellen aus der Erdoberfläche, entweder in Wasser aufgelöst in den Mineralquellen, oder selbst auch als gasförmige Kohlensäure, als Gasquelle hervor; auch auf diese Erscheinung werde ich bei den Quellen wieder zurückkommen.

Kohlensaure Salze.

151. Die Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, so daſs es nur sehr wenige Säuren giebt, von denen sie nicht ausgetrieben wird; ihre Verbindungen sind aber so wichtig, daſs ich fast bei jeder Basis ein kohlensaures Salz anzuführen habe. Sie bildet saure, neutrale und basische Salze. Die auflöslichen kohlensauren Salze verändern die rothen Pflanzenfarben in blaue.

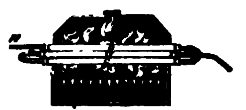
2. Kohlenoxyd.

Darstellung des Kohlenoxydgases, Ċ,

152. Kohlensäure, welche man über glühende Kohlen streichen läſst, nimmt noch einmal so viel Kohle auf, als sie enthält; man erhält eine farblose Gasart, welche bei keinem Druck und keiner Temperatur flüssig dargestellt werden kann, und wovon das Wasser nur $\frac{1}{16}$

seines Volumens absorbirt. Man hat diese Gasart, welche sich weder mit Basen, noch mit Säuren zu Salzen verbindet, Kohlenoxydgas genannt. Am besten stellt man es dar, wenn man in einen Ofen 3 Flintenläufe hineinlegt, welche mit ihren Enden aus dem Ofen herausragen; die Flintenläufe werden mit gut und frisch ausgeglühten Kohlen gefüllt und bis zum Roth glühen erhitzt. Das eine Ende *n* des ersten Flintenlaufes *b* ist mit einer Flasche, worin man die Kohlensäure entwickelt, verbunden; das andere Ende steht mit dem einen Ende des zweiten *c*, und das andere Ende des zweiten mit dem einen Ende des dritten *a*, und dessen anderes Ende mit einem Gasbehälter durch Glasröhren, welche vermittelst Kautschuckröhren mit einander verbunden sind, in Verbindung, so dafs die Kohlensäure dreimal durch den Ofen gehen mufs, ehe sie in den Gasbehälter gelangt. Will man das Kohlenoxydgas von Kohlensäure vollkommen reinigen, so schüttelt man es mit einer Auflösung von Kalihydrat. Kohlenoxydgas wird gleichfalls gebildet, wenn man verschiedene kohlensaure Salze, z. B. kohlensaure Kalkerde oder Baryterde, oder schwer zu reducirende Metalloxyde, z. B. Zinkoxyd oder Eisenoxyd, mit Kohle mengt und bis zum Rothglühen erhitzt. Kohlensäure, welche man über Eisen, Zink oder Zinn bei einer erhöhten Temperatur streichen läfst, giebt an diese die Hälfte ihres Sauerstoffs ab, indem dadurch Kohlenoxydgas gebildet wird. Rein kann man es erhalten, wenn man 1 Th. saures oxalsaures Kali in 5 Th. Schwefelsäure auflöst, damit vorsichtig erhitzt, und das sich entwickelnde Gasgemenge durch ein langes Rohr mit geschmolzenem Kalihydrat, welches die Kohlensäure absorbirt, streichen läfst. Zu Versuchen im Grofsen stellt man das Kohlenoxydgas am besten dar, wenn man einen gröfseren Ofen, ungefähr einen solchen, wie man zur Darstellung der Salpetersäure anwendet, ganz mit Kohlen füllt und durch einen Blasebalg in starke

indem Kohlensäure über Kohle geleitet wird,



indem kohlensaure Salze und Kohle geglüht werden,

im Grofsen.

Gluth bringt; die atmosphärische Luft, welche vermittelst des gewöhnlichen Zuges alsdann durch den Ofen geht, trifft einen Ueberschufs von glühenden Kohlen, so dafs die Gasarten, welche oben aus dem Ofen entweichen, aus einem Gemenge von Kohlenoxyd-, Wasserstoff- und Stickstoffgas bestehen. Steckt man oben auf den Ofen ein in einem rechten Winkel gebogenes Rohr auf, oder bringt man oben zur Seite verschiedene Oeffnungen an dem Ofen an, worin man Röhren hineinsteckt, indem man die obere Oeffnung des Ofens verschliefst, so kann man das Verhalten des Kohlenoxydgases und des Wasserstoffgases zu vielen Substanzen, welche man in diese Röhren hineinlegt, untersuchen. Da die Gasarten, welche sich bei vielen technischen Operationen aus dem Ofen, besonders bei der Darstellung des Eisens aus den Hohöfen, entwickeln, aus dem angeführten Gasgemenge bestehen, so sind diese Versuche von solcher Wichtigkeit, dafs ich bei dem Eisen noch besonders darauf zurückkommen werde.

Chemisches Verhalten desselben.

153. In atmosphärischer Luft brennt das Kohlenoxydgas mit einer schönen blauen Flamme, wobei sich Kohlensäure bildet; 1 M. Kohlenoxydgas verbindet sich mit $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoffgas zu 1 M. Kohlensäure. Stellt man diesen Versuch in einem verschlossenen Glasrohr an, und entzündet das Gemenge durch den elektrischen Funken, so mufs man, da zum ersten Mal die Verbrennung nicht vollständig erfolgt, ihn zu wiederholten Malen durchschlagen lassen; die gebildete Kohlensäure läfst man durch Kalihydrat, welches auf Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas nicht einwirkt, absorbiren.

Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor.

154. Auf dieselbe Weise wie sich Chlor mit schweflichter Säure verbindet, vereinigt es sich mit Kohlenoxyd. Man erhält diese Verbindung, indem man man einen luftleer gepumpten Ballon zur Hälfte mit Kohlenoxydgas und dann vollständig mit Chlor füllt, und darauf das Gemenge dem Sonnenlichte aussetzt, worin die Verbindung sogleich statt findet, während sie im Dunkeln gar nicht und am Tageslichte erst in 24 Stunden

vor sich geht; oder indem man Kohlenoxydgas über glühendes Chlorsilber oder Chlorblei leitet. Die Verbindung ist gasförmig, farblos, riecht sehr unangenehm und erstickend. Wird Zink oder Zinn im Gase erhitzt, so verbindet es sich mit dem Chlor desselben und Kohlenoxyd wird ausgeschieden. Zinkoxyd darin erhitzt, bildet Chlorzink und Kohlensäure, und zwar dem Maafse nach eben so viel an Gas als vor der Verbindung angewandt wurde. Aus diesen Zersetzungen folgt, dafs 1 Maafs der gasförmigen Verbindung aus 1 M. Chlor und 1 M. Kohlenoxydgas bestehe, welches durch Bestimmung des spec. Gewichts auch bestätigt wird.

Ist ein Gift.

155. Das Kohlenoxydgas wirkt eingeathmet giftig; kleine Thiere sterben sogleich darin; mit atmosphärischer Luft eingeathmet, bewirkt es Schwindel und Ohnmacht. Es bildet sich jedesmal, wenn zu stark glühenden Kohlen ein geringer Luftzutritt statt findet, z. B. wenn man mit glühenden Kohlen gefüllte Töpfe in Zimmer stellt, welches in vielen Gegenden, theils zum Erwärmen, theils zu häuslichen Geschäften, geschieht; das Kopfweh und unbehagliche Gefühl, wovon man in kurzer Zeit in solchem Zimmer befallen wird, rührt von eingeathmeten Kohlenoxydgase her. Verschieden vom Kohlenoxydgase ist aber diejenige Substanz, welche sich, wenn man die Klappe in dem Ofen zu früh verschlossen hat, aus den nicht vollkommen in Kohle umgeänderten Holz, Torf oder anderen Feuerungsmaterialien entwickelt und so häufig Unglücksfälle veranlafst; schon durch ihren intensiven Geruch unterscheidet sich diese vom Kohlenoxydgase, welches nur sehr schwach riecht.

3. Oxalsäure, Kleesäure.

Darstellung der Oxalsäure, $\dddot{C}$, vermittelst

156. Am bequemsten gewinnt man die Oxalsäure, wenn man Zucker und verdünnte Salpetersäure zusammen erwärmt; die Salpetersäure giebt einen Theil ihres Sauerstoffs an den Zucker, welcher aus Kohlenstoff

Wasserstoff und Sauerstoff besteht, ab, Stickstoffoxyd, Kohlensäure, Wasser und Oxalsäure werden gebildet. Aus der Flüssigkeit scheidet man die Oxalsäure, welche bei der gewöhnlichen Temperatur nur in 9 Th. Wassers löslich ist, sehr leicht durch Krystallisation aus. Auf 1 Th. Zucker nimmt man 6 Th. verdünnte Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht, und erwärmt die Auflösung in einer Retorte, oder auch in einer offenen Schaale, so lange, als noch Stickstoffoxyd sich entwickelt; beim Erkalten der erhaltenen Flüssigkeit krystallisirt ein Theil der gebildeten Oxalsäure heraus, von welchem man die Flüssigkeit abgiefst, um sie einzudampfen und durch Krystallisiren noch mehr Oxalsäure zu erhalten. Giebt die Flüssigkeit, bis zur Syrupsdicke eingedampft, keine Krystalle ab, so setzt man noch $1\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure hinzu, und gewinnt daraus wieder eine Quantität Oxalsäure, indem man auf dieselbe Weise verfährt, wie bei der Darstellung der ersten Menge. Die erhaltenen Krystalle sind noch mit Salpetersäure verunreinigt; man läfst sie daher an einer warmen Stelle eine Zeit lang liegen, worauf die Salpetersäure verfliegt, und wenn man die Säure wieder auflöst und krystallisiren läfst, erhält man sie in der Regel rein, sonst mufs man diese Operation noch einmal wiederholen. Von 1 Th. Zucker erhält man $\frac{1}{4}$ Oxalsäure.

Zuckers und Salpetersäure.

157. 100 Th. Oxalsäure verlieren, in trockner Luft erwärmt, 28 Th. Wasser und zerfallen zu einem Pulver; länger erwärmt, entweicht, ohne dafs die Säure selbst zersetzt wird, kein Wasser mehr. Mengt man sie aber mit Bleioxyd, wovon man einen Ueberschufs, etwa das Fünffache, anwendet, und befördert durch einen Zusatz von Wasser die Verbindung der Säure mit dem Bleioxyd, so kann man noch 14 Th. Wasser mehr durch Trocknen des Salzes austreiben, so dafs also 100 Th. der Krystalle, wenn sie mit einer Basis verbunden werden, 42 Th. Wasser abgeben; es folgt hieraus, dafs die Oxalsäure sich in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasser verbindet. Der Luft ausgesetzt, zieht die

Hydrate der Oxalsäure, $\dot{\bar{H}}^3\dddot{G}$ u. $\dot{\bar{H}}\dddot{G}$.

fatescirte Säure das abgegebene Wasser in kurzer Zeit wieder an.

Sie zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd.

158. Entzieht man der Oxalsäure alles Wasser, so zerlegt sie sich in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Man wendet dazu concentrirte Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl an, erwärmt die Schwefelsäure, und wirft die Krystalle hinein; die Gasarten entwickeln sich unter Aufbrausen. War die Oxalsäure rein, so findet dabei durchaus keine Färbung der Schwefelsäure statt. Die Oxalsäure verhält sich also gegen Wasser so, wie die Salpetersäure, welche, wenn man ihr durch Schwefelsäure die letzte Proportion Wasser entzieht, in salpetrichte Salpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

Erstes Hydrat derselben, $\dot{H}\dddot{G}$.

159. Läfst man die Krystalle der Oxalsäure an einer warmen Stelle fatesciren, und stellt sie nachher in einer Retorte in warmen Sand, so sublimirt sie sich fast ganz unverändert; man erhält schöne Krystalle, deren Form bestimmbar ist, und welche eine Proportion, oder auf 100 Th. Oxalsäure 24,1 Th. Wasser enthalten. Erwärmt man die Krystalle rasch, so schmelzen sie bei 98° zu einer klaren Flüssigkeit, welche, etwas stärker erwärmt, sich zersetzt, indem Kohlensäure und Kohlenoxydgas gasförmig entweichen, und Wasser und Ameisensäure, auf die ich späterhin zurückkommen werde, überdestilliren; ein grofser Theil der Oxalsäure geht, nachdem die Destillation des Wassers aufgehört hat, unzersetzt über. Leitet man die Destillation der Oxalsäure so, dafs sie beim Ueberdestilliren durch ein heifses Rohr geht, so wird sie vollständig zersetzt, wenn man z. B. die Krystalle in ein unten zugeschmolzenes Rohr legt, welches man mit einer Spirituslampe etwas oberhalb der Krystalle rothglühend erhält.

Destillationsprodukte derselben.

Ist eine starke Säure.

160. Die Oxalsäure hat eine sehr grofse Verwandtschaft zu den Basen; 1 Th. der Säure in 200,000 Th. Wassers aufgelöst, röthet noch das blaue Lackmuspapier. Eine Gypsauflösung wird durch die Oxalsäure gefällt, sie entzieht also der Schwefelsäure die Kalkerde; das oxal-

saure Bleioxyd wird dagegen durch die Schwefelsäure zerlegt, so dafs also an Verwandtschaft zu den Basen Schwefelsäure und Oxalsäure einander gleich stehen. Mit den Alkalien vereinigt sie sich in drei verschiedenen Verhältnissen zu neutralen Salzen, welche die Pflanzenfarben nicht verändern, und zu zwei Klassen von sauren Verbindungen. Die alkalischen Salze sind löslich, die übrigen dagegen entweder sehr wenig löslich, oder ganz unlöslich, wie z. B. die oxalsaure Kalkerde; man bedient sich aus diesem Grunde der Oxalsäure oder des neutralen oxalsauren Ammoniaks, um Kalkerde von anderen Substanzen zu trennen.

Oxalsaure Salze.

161. Die Oxalsäure ist nicht allein als eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff und als starke Säure von Interesse, sondern auch wegen ihrer grofsen Verbreitung in den Pflanzen, und weil sie sich bei vielen Gelegenheiten bildet, von grofser Wichtigkeit. Im Sauerklee und vielen anderen Pflanzen ist sie als saures oxalsaures Kali enthalten; mit Kalkerde verbunden, kommt sie fast in allen Pflanzen vor. In verschiedenen Lichenarten beträgt die oxalsaure Kalkerde die Hälfte vom Gewicht der Pflanze. Aus dem sauren oxalsauren Kali stellte man früher die Oxalsäure dar, indem man es mit kohlensaurem Kali sättigte, mit essigsaurem Bleioxyd die Oxalsäure fällte, und das oxalsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zerlegte. Sie bildet sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die meisten organischen Substanzen, und am reinsten erhält man sie aus dem Zucker; Stärke, Holz, Leim, Seide, geben noch mehr Säure, als der Zucker, aber eine unreinere. Die Oxalsäure bildet sich gleichfalls, wenn man organische Substanzen, z. B. Zucker, Seide, Baumwolle, Holz, Weinsteinsäure, mit einem Ueberschufs, etwa mit dem Fünffachen ihres Gewichtes, Kalihydrat erhitzt.

Vorkommen in Pflanzen.

Bildung durch Einwirkung von Salpetersäure, von Kali,

162. Aufserdem erhält man die Oxalsäure auch aus Substanzen, welche mit der organischen Natur in keiner Verbindung stehen. Die schwarze Masse, welche bei der

aus unorganischen Substanzen.

Darstellung des Kaliums aus Kohle und kohlensaurem Kali mit dem Kalium übergeht, giebt, wenn sie mit Wasser behandelt wird, oxalsaures Kali in grofser Menge. Leitet man Cyangas in wässeriges Ammoniak, so bildet sich, nebst anderen Verbindungen, auch oxalsaures Ammoniak.

4. Rhodizonsäure.

Darstellung der Rhodizonsäure.

163. Die Rhodizonsäure erhält man aus der schwarzen Masse, welche sich bei der Darstellung des Kaliums aus dem kohlensauren Kali mittelst Kohle bildet. Man wäscht die Masse zuerst mit Alkohol von 0,85, schüttelt den Rückstand mit einem Drittel Wasser dem Maafse nach und setzt dann so lange Alkohol hinzu, bis die Masse sich von der Flüssigkeit trennt, die man abgiefst. Diese Operation wiederholt man so häufig, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern gelb aussieht. Man vertheilt sie darauf im Wasser und zersetzt sie nach und nach mit sehr verdünnter Schwefelsäure und neutralisirt sie damit. Die Flüssigkeit versetzt man dann mit Alkohol, wodurch ein Gemenge von schwefelsaurem und rhodizonsaurem Kali ausgeschieden wird. Dieses wäscht man mit Alkohol aus, vertheilt es in Alkohol und versetzt es vorsichtig mit so viel durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure als nöthig ist, das rhodizonsaure Kali zu zerlegen. Die Rhodizonsäure löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung, welche durch Filtration vom schwefelsauren Kali getrennt wird, vermittelst Abdampfen in blafs orangegelben, feinen, kurzen Nadeln erhalten. Sie röthet das Lackmuspapier; bei 100° zersetzt sie sich noch nicht, stärker erhitzt, wird sie grauschwarz und zersetzt sich, ohne einen Rückstand zu lassen.

Rhodizonsaure Salze.

164. Alle Verbindungen dieser Säure sind roth, und von dieser Eigenschaft hat sie ihren Namen erhalten. Einige Salze derselben erhält man durch directe Verbindung mit der Basis, z. B. die alkalischen, welche in Wasser löslich sind,

andere durch doppelte Zersetzung. Sie nehmen sehr leicht einen schönen Metallglanz an, z. B. das Kalisalz, indem man es mit Achat auf Papier polirt. Krystallisirt hat man sie aus ihren wässerigen Auflösungen bisher noch nicht erhalten, schnell abgedampft erhält man keine Krystalle, und langsam abgedampft zersetzen sie sich. In Alkohol sind die meisten unlöslich, unter diesen auch das Kalisalz. Erhitzt, zersetzen sie sich noch vor dem Glühen, im trocknen Zustande verändern sie sich nicht, in ihren wässerigen Auflösungen zersetzen sich die alkalischen Salze und Erden, und besonders wenn ein Ueberschufs von Alkali vorhanden ist, sehr rasch, indem ein krokonsaures und oxalsaures Salz gebildet wird.

5. Krokonsäure.

Darstellung der Krokonsäure, $C^5 O^4$.

165. Man erhält Krokonsäure, mit Kali verbunden, wenn man die schwarze Masse, welche bei der Darstellung des Kaliums mit dem Kalium in der Vorlage sich findet, nach und nach in Wasser einträgt, und die Auflösung verdampfen läfst; das rhodizonsaure Kali, welches sich zuerst bilden mag, wird, da ein Ueberschufs von Alkali vorhanden ist, schnell zersetzt; das krokonsaure Kali, welches nur wenig löslich in Wasser ist, krystallisirt leicht heraus. Uebergiefst man dasselbe mit Alkohol, wozu man weniger verdünnte Schwefelsäure, als zu seiner vollständigen Zersetzung nothwendig ist, hinzugefügt hat, so bleibt schwefelsaures Kali ungelöst zurück, und die Krokonsäure löst sich auf; beim Verdampfen der Auflösung erhält man sie als gelbes Pulver. Wird dieses in wenig Wasser gelöst, und läfst man die Auflösung freiwillig verdampfen, so erhält man die Säure in Krystallen. Erhitzt, zerlegt sie sich und läfst Kohle zurück.

Krokonsaure Salze.

166. Sie scheint grofse Verwandtschaft zu den Basen zu besitzen. Man erhält die Salze derselben, theils, indem man die freie Säure mit der Basis sättigt, theils, indem man das Kalisalz mit andern Salzen zersetzt; die unlös-

chen fallen sogleich nieder, die schwerlöslichen scheiden sich erst nach einiger Zeit aus und viele derselben in schönen Krystallen, z. B. das Kupfersalz, $\dot{C}uC^5O^4+3\dot{H}$. Erhitzt, geben einige vollständig ihr Wasser ab, z. B. das krystallisirte Kalisalz, $\dot{K}C^5O^4+2\dot{H}$, das Kupfersalz dagegen giebt nicht vor der Temperatur, bei welcher es sich zersetzt, das letzte Atom Wasser ab.

167. Die schwarze Masse, welche man bei der Darstellung des Kaliums erhält, kann man kalt, wenn sie frei von überschüssigem Kalium ist, mit Wasser in Berührung bringen, ohne dafs sie sich entzündet; warm der Luft ausgesetzt, explodirt oft ein Theil derselben. Sie löst sich vollständig in Wasser auf, indem rhodizonsaures Kali sich bildet und ein Kohlenwasserstoff entweicht, der sowohl durch seine Zusammensetzung — denn er besteht aus 1 M. Kohlenstoffgas und 1 M. Wasserstoffgas, — als auch durch seine Eigenschaften vom Aetheringas sich unterscheidet. Man soll die Krokonsäure in der gröfsten Menge erhalten, wenn man bei der Darstellung des Kaliums einen grofsen Ueberschufs von Kohle anwendet, in welchem Fall sich nur diese Masse und kein Kalium in der Vorlage ansammeln soll. Auch kann man sie erhalten, wenn man reines Kohlenoxydgas über Kalium, welches man in einem Glasrohr erhitzt, leitet; die so erhaltene Masse läfst aber beim Auflösen in Wasser einen kohligen Rückstand. Wie diese schwarze Masse sich zur Rhodizonsäure und diese zur Krokonsäure verhält, mufs noch durch weitere Untersuchungen ermittelt werden.

6. Mellithsäure.

Darstellung der Mellithsäure, C^4O^3.

168. Die Mellithsäure kommt nur in der Natur vor und zwar, mit Thonerde verbunden, im Honigstein, einem seltenen Mineral. Alle Versuche, Mellithsäure künstlich darzustellen, z. B. durch Oxydation von Bernsteinsäure, welche nur 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, sind bisher noch nicht gelungen. Um sie auszu-

scheiden, digerirt man den gepulverten Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt die Flüssigkeit, und läfst sie krystallisiren; die Krystalle des mellithsauren Ammoniaks löst man wieder in Wasser auf, und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd; den Niederschlag, nachdem man ihn filtrirt und ausgewaschen hat, zersetzt man mit Wasser und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch Schwefelblei und Wasser gebildet werden. Aus dieser Auflösung krystallisirt die Mellithsäure in sehr feinen Nadeln, wenn man sie stark concentrirt. Diese Krystalle, $C^4O^3 + \dot{H}$, verändern sich nicht an der Luft, schmecken stark sauer, der Destillation unterworfen, verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, das meiste wird zerstört und Kohle bleibt zurück. Bis gegen 200° erhitzt, giebt sie kein Wasser ab, mit Bleioxyd versetzt, wird 1 Atom Wasser abgeschieden. Mit Säuren, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, behandelt, erleidet sie keine Veränderung, mit Schwefelsäure übergossen, kann man sie so stark erhitzen, bis die Schwefelsäure weggeht.

Mellithsaure Salze.

169. Die Mellithsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen, und verbindet sich mit den meisten zu neutralen Salzen, welche unlöslich in Wasser sind; nur die Salze der Alkalien sind löslich. Das Kali- und Natronsalz erhält man krystallinisch, das saure Kalisalz in grofsen durchsichtigen Krystallen, $\dot{K}C^4O^3 + \dot{H}C^4O^3 + 4\dot{H}$; die 4 Atome Wasser giebt es in der Wärme ab, versetzt man das neutrale Kalisalz mit Salpetersäure, so scheidet sich in bestimmbaren Krystallen eine Verbindung von salpetersaurem Kali, saurem mellithsaurem Kali und Wasser aus, $\dot{K}\overset{\cdots}{N} + 4(\dot{K}C^4O^3 + \dot{H}C^4O^3) + 6\dot{H}$. Die mellithsaure Thonerde, $\ddot{A}l(C^4O^3)^3 + 18\dot{H}$, kommt in schönen Krystallen in der Natur vor, in derselben Form erhält man sie, wenn man eine warme concentrirte Auflösung der mellithsauren Thonerde in Salpetersäure eine Zeit lang hinstellt. Mellithsaures Kupferoxyd und mellithsaure Kalkerde erhält man durch Fällung und krystallinisch;

das mellithsaure Bleioxyd und Silberoxyd als wei Pulver, wenn man die Salze dieser Basen mit melli saurem Ammoniak fällt, wendet man dagegen zur Fäll das Kalisalz an, so erhält man mit Silberoxyd ein krystallisirendes Doppelsalz. Das Silberoxydsalz beh noch bei 180° ein Atom Wasser zurück, das Kali-, Kalk- u Kupferoxydsalz geben dieses Atom Wasser nicht eher als bis sie sich zersetzen. Mellithsaures Ammoni erhält man in zwei Formen, in schönen glänzenden Kr stallen, $NH^8\dot{H}C^4O^3$, und in gut bestimmbaren, welc so wie sie aus der Flüssigkeit herausgenommen werd ihre Durchsichtigkeit verlieren, indem sie Wasser ab ben, wobei sie ihre äufsere Form beibehalten.

Die Veränderungen des mellithsauren Ammoni bei höherer Temperatur und die Zersetzungsproduc welche dadurch entstehen, habe ich schon früher (Amide) angeführt.

Zusammensetzung der Verbindungen des Ko lenstoffs und Sauerstoffs und der kohle sauren, oxalsauren, rhodizonsauren, kroko sauren und mellithsauren Salze.

Zusammensetzung der Kohlensäure,

170. Wie man die Zusammensetzung der Ko lensäure findet, habe ich schon früher angeführt (Atomgewichte); die Zusammensetzung der neutral kohlensauren Salze findet man schon durch Bestimmu

der neutralen kohlensauren,

des Gewichtsverlustes, welche mehrere kohlensaure Salz z. B. kohlensaures Bleioxyd, kohlensaure Kalkerd beim Glühen erleiden, indem sie ihre Kohlensäure abg ben. Genauer bestimmt man überhaupt den Gehalt der Ko lensäure, wenn man in ein nach einem bestimmten Maß getheiltes (calibrirtes) Rohr zu einer gewogenen Quantität d kohlensauren Salzes Salzsäure treten läfst, und die Meng Kohlensäure, welche sich bildet, bestimmt; aus den Maß theilen, welche man so erhält, berechnet man leicht d

ewicht derselben. Wenn man saures kohlensaures Kali ler Natron glüht, so entweicht Kohlensäure, und die utrale Verbindung bleibt zurück. Nimmt man zwei iche Quantitäten eines dieser sauren Salze, glüht die ne, und zerlegt in einem Rohr über Quecksilber die glühte und ungeglühte Quantität, so giebt diese zweial so viel Kohlensäure dem Maafse nach, als jene, raus also folgt, dafs in dem sauren Salz doppelt so viel ohlensäure mit der Basis verbunden ist, als im neutralen.

der sauren kohlensauren Salze,

171. Da 1 M. Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ M. Sauerstoff aufmmt, um 1 M. Kohlensäure zu bilden, und da 1 M. ohlensäure aus 1 M. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenoffgas besteht, so enthält 1 M. Kohlenoxydgas $\frac{1}{2}$ M. uerstoffgas und $\frac{1}{2}$ M. Kohlenstoffgas.

des Kohlenoxydgases,

172. Fängt man das Gemenge von Kohlensäure und ohlenoxydgas, welches man erhält, wenn man Oxalure mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure in einer etorte erhitzt, über Quecksilber auf, bringt darauf ein ückchen Kalihydrat hinein, so verbindet sich die Kohnsäure damit, und das Kohlenoxydgas bleibt zurück; d zwar beträgt dieses, wenn man das Gasgemenge erst ffängt, nachdem die atmosphärische Luft aus der Rerte vollständig ausgetrieben ist, genau die Hälfte des asgemenges. Verschiedene oxalsaure Salze, z. B. oxalures Silberoxyd, werden, wenn man sie glüht, so zergt, dafs sich nur Kohlensäure entwickelt und das etall rein zurückbleibt. Da die Oxalsäure, um in ohlensäure umgeändert zu werden, noch ein Drittel uerstoff mehr bedarf, als sie enthält, so folgt dars, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der ure in den neutralen oxalsauren Salzen wie 1 : 3 sich rhält. Andere oxalsaure Salze, z. B. oxalsaures ali oder Natron entwickeln, wenn sie geglüht wern, Kohlenoxydgas und ein neutrales kohlensaures lz bleibt zurück, woraus gleichfalls das so eben anführte Verhältnifs in der Säure und Basis folgt. In n sauren Verbindungen der Oxalsäure mit Basen läfst

der Oxalsäure,

der neutralen oxalsauren,

der sauren

oxalsauren Salze, sich die Zusammensetzung gleichfalls auf eine einfache Weise bestimmen. Nimmt man zwei gleiche Gewichtstheile saures oxalsaures Kali, und verwandelt den einen durch Glühen in neutrales kohlensaures Kali, so treibt, wenn man beide zusammen in Wasser auflöst, die überschüssige Säure der nicht geglühten Quantität die Kohlensäure der geglühten vollständig aus, und die Auflösung enthält nur neutrales oxalsaures Kali, welches man durch rothes und blaues Lackmuspapier sogleich erkennt; folglich ist im sauren oxalsauren Kali doppelt so viel Säure als im neutralen enthalten. Stellt man einen ähnlichen Versuch mit dem Salze an, welches am meisten Säure enthält, so mufs man 3 Theile des Salzes in kohlensaures Kali umändern, um mit dem vierten ungeglühten Theil neutrales oxalsaures Kali zu erhalten; in diesem oxalsauren Salze ist also viermal mehr Säure als im neutralen enthalten.

der Rhodizonsäure, 173. Die Zusammensetzung der Rhodizonsäure wurde durch die Analyse des gut getrockneten Kali- und Bleisalzes bestimmt, 1 Atom Rhodizonsäure sättigt danach 2 Atome Kali; doch ist es wohl möglich, dafs diese Zusammensetzung, die ihre Umänderung in Krokonsäure und Oxalsäure nicht hinreichend erklärt, nicht die richtige ist.

der Krokonsäure, 174. Das krokonsaure Kupferoxyd wurde zur Bestimmung der Säure mit Kupferoxyd verbrannt, und eine andere Menge zur Bestimmung der Basis bei Zutritt der Luft geglüht, und so die Zusammensetzung der Säure und der Salze bestimmt.

der Mellithsäure und ihrer Salze. 175. Die Zusammensetzung der Mellithsäure und der neutralen mellithsauren Salze hat man bestimmt, indem man eine gewogene Menge mellithsaures Silberoxyd, in welchem man den Gehalt an Silberoxyd durch einen besonderen Versuch ermittelte, mit Kupferoxyd glühte; von Wasser zeigte sich keine Spur. Aus der erhaltenen Kohlensäure wurde die Kohle berechnet, und das Gewicht

wicht des Silberoxyds und der Kohle, vom Gewichte des mellithsauren Silberoxyds abgezogen, gab den Sauerstoffgehalt der Säure.

B. Säuren mit zusammengesetztem Radical und zusammengesetzte Säuren.

1. Essigsäure.

$\overline{A} = C^4 H^6 O^3$

Vorkommen und Gewinnungsarten der Essigsäure

176. Unter den Säuren, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, ist die Essigsäure unstreitig die wichtigste und nützlichste. Sie findet sich fertig gebildet im Safte verschiedener Pflanzen, besonders der Bäume. Sie bildet sich bei der trocknen Destillation der meisten nicht flüchtigen organischen Verbindungen, beim Hindurchleiten der flüchtigen Verbindungen durch nicht zu stark glühende Röhren, und daher auch bei der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen; ferner durch Oxydation des Alkohols, worauf die gewöhnliche Bereitungsweise der Essigsäure beruht, nach welcher man alkoholhaltige Flüssigkeiten: Branntwein, Wein oder Bier, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung bringt. Mit Wasser verdünnt, wird sie als Essig, theils um den Speisen einen angenehmen Geschmack zu geben, theils um sie zugleich verdaulicher zu machen, theils um sie vor Fäulnifs zu schützen, allgemein im gewöhnlichen Leben angewandt. Obgleich sie eine schwache Säure ist, so bildet sie dessen ungeachtet eine grofse Anzahl von wichtigen Salzen, welche ich bei den verschiedenen Basen selbst anführen werde.

Essigsäure wird bei der Destillation des Holzes gebildet.

177. Da die Essigsäure sich bei der Verkohlung des Holzes bildet, so hat man versucht, sowohl durch Canäle, welche man unter dem Meiler (s. Holzverkohlung) angebracht hat, als auch durch Destillation in grofsen eisernen Cylindern, sie zu gewinnen; die besten

Resultate erhielt man bei der Destillation. Welche Erscheinungen dabei statt finden, habe ich schon früher erwähnt. Die wässerige und die ölartige Flüssigkeit, welche man beim Erkalten der sich entwickelnden Gasarten erhält, trennen sich, wenn man sie etwas stehen läfst, von einander, und durch Auspumpen oder Abzapfen kann man, wenn die Darstellung in einem grofsen Maafsstabe ausgeführt wird, die wässerige leicht von der ölartigen scheiden. Die wässerige Flüssigkeit, welche gröfstentheils aus einer Auflösung von Essigsäure und Brandöl in Wasser besteht, wird mit Kalk oder Kreide, welche beide aus Kohlensäure und Kalkerde bestehen, so lange als Aufbrausen erfolgt, und darauf mit noch etwas Kalkmilch versetzt; das aufgelöste Brandöl sondert sich gröfstentheils aus, und die Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von essigsaurer Kalkerde. Diese versetzt man mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron; die Basen tauschen alsdann ihre Säuren aus, schwefelsaure Kalkerde, welche nur sehr wenig in der Flüssigkeit löslich ist, sondert sich aus, und essigsaures Natron bleibt in der Auflösung. Auf 1 Atom der essigsauren Kalkerde mufs man mehr als 1 Atom schwefelsaures Natron nehmen, weil aufser schwefelsaurer Kalkerde ein Doppelsalz von schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Natron sich bildet. Die klare Auflösung dampft man bis zu einem specif. Gew. von 1,356 ein, und bringt sie, nachdem man sie etwas hat erkalten lassen, wodurch sie klar wird, in besondere Gefäfse, worin man sie krystallisiren läfst. Die Mutterlauge dampft man ein, gewinnt neue Krystalle, und wiederholt diese Operation so häufig, bis man keine Krystalle mehr erhält; was zuletzt nicht krystallisirt, wird beim freien Zutritt der Luft verbrannt und giebt kohlensaures Natron als Rückstand. Das krystallisirte essigsaure Natron wird in einem grofsen eisernen Kessel sehr vorsichtig so stark erhitzt, dafs das Brandöl vollständig zersetzt wird, dann in Wasser aufgelöst, und die Auflösung filtrirt und ab-

Reinigung derselben.

gedampft; sie giebt vollkommen reine Krystalle von essigsaurem Natron. Diese Krystalle zerstöfst man in einem eisernen Kessel und versetzt sie in einer Blase mit so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um schwefelsaures Natron zu bilden. Die Essigsäure erhält man dann durch De stillation; die zuletzt übergehende Säure ist gefärbt und etwas empyreumatisch. Für den Tischgebrauch mufs man die Essigsäure in Blasen, welche mit einem silbernen Helm und silbernen Kühlröhren versehen sind, destilliren. Die Säure, welche man so erhält, giebt 59 p. C. Wasser ab, wenn sie an Basen gebunden wird; für den öconomischen Gebrauch mufs sie mit Wasser verdünnt werden. Das rohe essigsaure Natron gewinnt man leicht und mit weniger Kosten, wenn man die saure Flüssigkeit von der Holzdestillation mit Schwefelnatrium absättigt, welches man durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Sägespähnen in einem Flammenofen erhält. Bei diesem Verfahren ist jedoch die Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Schwierigkeiten verbunden.

Die Methode, die Essigsäure als ein Nebenprodukt bei der Holzverkohlung aus einer Flüssigkeit, welche unbenutzt verloren geht, zu gewinnen, hat man in vielen Gegenden mit grofsen Kosten ausgeführt, fast allenthalben aber aufgeben müssen; theils weil die Reinigungsarten durch den Aufwand an Schwefelsäure, durch die Weitläufigkeit und Schwierigkeit der Operationen, und durch den Arbeitslohn viele Kosten verursacht haben, auch die Reinigungsarten auf keine Weise sich vereinfachen und verbessern liefsen; theils weil man jetzt die frühere Methode, aus alkoholischen Flüssigkeiten Essig zu gewinnen, so richtig studirt und vereinfacht hat, dafs sie zu demselben Grade von Vollkommenheit gelangt ist, wie die Schwefelsäurefabrikation.

Essigsäure wird durch Oxydation des Branntweins

178. Die Theorie dieser Methode, welche von allgemeinem Interesse ist, habe ich schon früher weitläufig (s. I, 1. p. 256. §. 282—294.) angeführt; sie beruht darauf,

in Fabriken dargestellt.

dafs man verdünnten Alkohol bei einer Temperatur von ungefähr 40° vermittelst eines Gährungsmittels mit dem Sauerstoff der Luft verbindet.

Es gelingt zwar, den Alkohol mit dem Sauerstoff der Luft zu verbinden, wenn beide mit Hobelspänen, die in Essig getränkt sind, in Berührung kommen und man erhält dadurch Essig, der so frei von fremden Beimengungen ist, dafs man ihn sogleich zur Darstellung verschiedener pharmaceutischer Präparate verwendet; doch geht die Bildung des Essigs rascher von statten, wenn man zum Alkohol sogenannte Gährungsmittel hinzusetzt, unter welchen diejenigen Substanzen die wirksamsten sind, welche vegetabilisches Eiweifs oder Kleber enthalten, z. B. der ausgeprefste Saft der Runkelrüben oder Erdäpfel (*helianthus tuberosus*), eine Auflösung von Rohzucker, schwaches Bier u. s. w., aber auch viele andere stickstoffhaltige Verbindungen können dazu angewandt werden. Hat einmal der Gährungsprozefs angefangen, so ist selbst die Essigsäure ein kräftiges Beförderungsmittel desselben. Man wendet Branntwein an, wie man ihn im Handel haben kann, und versetzt ihn mit so viel Wasser, dafs auf 1 Th. Alkohol 8 bis 9 Th. Wasser darin enthalten sind. Um die geistigen Flüssigkeiten in der kürzesten Zeit mit der nöthigen Menge Luft in Berührung zu bringen, füllt man ein Fafs *B* mit Hobelspänen von Buchenholz; oben in das Fafs pafst man einen cylindrischen Behälter *b* ein, dessen Boden mit vielen kleinen Löchern durchbohrt ist. Durch diese Löcher steckt man, um ein langsames Heruntertröpfeln des Alkohols zu bewirken, kurze Bindfäden, welche oberhalb der Löcher einen Knoten haben, damit sie nicht durch dieselben hindurchfallen. Die Hobelspäne läfst man, ehe sie in das Fafs *B* hineingebracht werden, in sehr concentrirtem Essig so lange liegen, bis sie damit vollständig getränkt sind. Giefst man



den verdünnten Alkohol, wozu man das Ferment hinzugesetzt hat, in den oberen Behälter, so tröpfelt er langsam auf die Hobelspäne, und zwar von einem auf den anderen. Zuweilen läfst man auch den Behälter *b* weg, und giefst den Branntwein von Zeit zu Zeit gleich auf die Hobelspäne. Die atmosphärische Luft, welche unten durch die Löcher *cc*, die ungefähr einen halben Zoll Durchmesser haben, einströmt und oben wieder durch acht offene Glasröhren, welche in den eingesetzten cylindrischen Behälter eingesteckt sind, entweicht, verliert durch die vielfache Berührung, in welche sie mit dem Alkohol kommt, so viel Sauerstoff, dafs oben, wo sie ausströmt, ein Licht verlöscht, enthält jedoch noch stets eine bedeutende Menge, zuweilen bis 19 p. C. Der Alkohol, welcher unten abfliefst, ist schon zur Hälfte in Essigsäure umgeändert; wird er noch einmal auf ein zweites Fafs gegossen, so ist die Bildung der Essigsäure vollendet, so dafs es dazu nur weniger Stunden bedarf. Durch die Verbindung des Sauerstoffs der Luft mit dem Alkohol in dem Fasse entsteht so viel Wärme, dafs die Temperatur darin, wenn die des Zimmers 15° ist, über 30° beträgt; die stärkste Bildung findet bei 36° statt. Die Regulirung dieser Temperatur und des dadurch erzeugten Luftstroms ist das Wichtigste bei dieser Essigsäuredarstellung. Will man den Procefs beginnen oder ist die Temperatur in den Fässern zu tief gesunken, so erwärmt man bis zur nöthigen Temperatur die aufzugiefsende Flüssigkeit.

Die Methoden, welche man anwendet, um aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten, z. B. aus Wein, Bier u. s. w., Essig darzustellen, sind in der Regel noch sehr wenig durch eine richtige Anwendung dieser Theorie vervollkommnet, beruhen aber ohne Ausnahme darauf.

Concentration der Essigsäure.

179. Die Essigsäure, welche man auf diese Weise darstellt, ist mit vielem Wasser verdünnt, und enthält aufserdem noch fremde Substanzen, welche theils von dem Gährungsmittel, theils von fremden Beimengungen

des Alkohols, oder der geistigen Flüssigkeiten, theils von zerstörter Essigsäure herrühren. Durch Destillation kann man die Essigsäure von diesen fremden Substanzen trennen; es geht dabei zuerst eine sehr verdünnte Essigsäure, welche zuweilen etwas Alkohol enthält, über, später erst eine concentrirtere, und am Ende der Destillation findet eine Zersetzung der fremden Beimengungen statt, welche man durch einen Zusatz von 5 p. C. frisch geglühter Kohle sehr verhindern kann. Durch wiederholte Destillationen kann man diese diluirte Essigsäure nicht concentriren, da der Kochpunkt der concentrirten und der diluirten Essigsäure und des Wassers nur sehr wenig von einander verschieden sind. Zu pharmaceutischen Zwecken sättigt man sie deſswegen mit kohlensaurem Natron, dampft die Auflösung, je nachdem man die Essigsäure concentriren will, mehr oder weniger ab, setzt auf 1 Th. des angewandten wasserfreien kohlensauren Natrons 0,922 Th. concentrirter Schwefelsäure hinzu, und destillirt die Essigsäure über; enthält diese schweflichte Säure, so setzt man etwas sehr fein geriebenes Mangansuperoxyd, enthält sie Schwefelsäure, etwas essigsaures Natron hinzu, und destillirt sie noch einmal über. Diese Destillation geschieht mit denselben Vorrichtungen, wie bei der der Salpetersäure (s. I, 2. p. 5. §. 6.). Das kohlensaure Natron darf keine Chlorverbindungen enthalten, und muſs, weil es davon leicht rein dargestellt werden kann, dem kohlensauren Kali vorgezogen werden, sonst erhält man eine salzsäurehaltige Essigsäure.

Krystallisirte Essigsäure.

180. Um die Essigsäure so wasserfrei als möglich darzustellen, zerlegt man essigsaures Bleioxyd, welches unter dem Namen Bleizucker allgemein und sehr rein im Handel zu erhalten ist, mit saurem schwefelsauren Kali. Das essigsaure Bleioxyd giebt, wenn man es erhitzt, 14,21 p. C. Wasser ab; um dieses zu entfernen, erwärmt man es in einer Schaale sehr gelinde, bis es schmilzt, rührt es fortdauernd sorgfältig unter fortgesetztem Erwärmen um, und erhöht die Temperatur nicht eher, als bis es anfängt

Darstellung.

fest zu werden. Das Erwärmen, welches sehr gelinde und vorsichtig geschehen mufs, setzt man so lange fort, bis das Salz staubig trocken geworden ist. Mit diesem Pulver mengt man saures schwefelsaures Kali, welches man vorher so lange hat schmelzen lassen, bis es ruhig fliefst; es behält dann noch 6,6 p. C. Wasser zurück. Auf 85,79 Th. entwässerten essigsauren Bleioxyds, welches man aus 100 Th. des krystallisirten Salzes erhält, mufs man zur vollständigen Zersetzung 71,77 Th. sauren schwefelsauren Kali's nehmen; nimmt man von dem letzteren Salze einen Ueberschufs, so findet die Zersetzung leichter statt.

85,79 essigs. Bl.	=	58,71 Bleiox. 27,08 Essigs.	=	79,81 schwefls. Bl.	= 58,71 Bleiox. 21,10 Schwfls.
				45,93 schwfls. Kali	= 24,83 Kali 21,10 Schwfls.
71,77 s. schwfls. Kali	=	42,20 Schfls. 24,83 Kali 4,74 Wasser		31,82 Essigs.	27,08 Essigs. 4,74 Wass.

Die Essigsäure, welche man auf diese Weise darstellt, giebt, wenn man sie mit Bleioxyd verbindet, und die Verbindung so stark erhitzt, als sie, ohne zersetzt zu werden, es zuläfst, 14,9 p. C. Wasser ab. Versucht man dieses Wasser auf eine andere Weise auszuscheiden, z. B. durch Destillation von essigsaurem Kupferoxyd oder anderen essigsauren Salzen, so wird ein Theil der Essigsäure zerlegt, wodurch das zum Bestehen der Essigsäure nöthige Wasser gebildet wird; bei dieser Zersetzung bildet sich alsdann auch Essiggeist (s. I, 1. p. 320. §. 407.) Wenn man die Essigsäure übrigens durch Destillation essigsaurer Salze, oder durch Zerlegung des trocknen essigsauren Bleioxyds mit concentrirter Schwefelsäure, welche immer etwas mehr als 18,3 p. C. Wasser enthält, darstellt, so erhält man sie stets wasserhaltiger, als wenn man saures schwefelsaures Kali anwendet.

Eigenschaften derselben.

Die krystallisirte Essigsäure ist farblos, von scharf saurem Geschmack und eigenthümlich saurem Geruch; bei 16° schmilzt sie, ihr spec. Gewicht beträgt

dann 1,063; erkältet, krystallisirt sie in grofsen Blättern, deren Form schwer bestimmbar ist. Sie kocht bei 114°, und hat im gasförmigen Zustande ein spec. Gew. von 2,7—2,8. Darnach würden 3 Maafs essigsaures Gas aus 4 M. Kohlenstg., 8 M. Wasstg. und 4 M. Sauerstg. bestehen. Setzt man zu dieser Säure Wasser hinzu, so findet eine Verdichtung statt, und das specifische Gewicht des Gemenges nimmt zu, bis man ungefähr 25 Th. Wasser zugesetzt hat, und beträgt alsdann 1,0735 *). Bei einem gröfseren Zusatz von Wasser nimmt das specifische Gewicht ab, so dafs die Essigsäure in zwei verschiedenen Verhältnissen mit dem Wasser sich zu verbinden scheint. Die concentrirte Essigsäure zieht sehr stark aus der Luft Feuchtigkeit an; sie löst Kampher, Pflanzenleim, Harze, Faserstoff des Blutes und andere organische Stoffe auf; im gewöhnlichen Leben wird sie nur als Riechmittel angewandt und in kleinen Flaschen verkauft, die man mit gestofsenem schwefelsauren Kali füllt, auf welches die Säure gegossen wird. In einem offenen Gefäfse bis zum Sie-

Prüfung eines Essigs auf den Gehalt an Essigsäure.

*) Das specifische Gewicht der concentrirten und der verdünnten Essigsäure und des Wassers sind so wenig von einander verschieden, dafs man es zur Bestimmung des Essigsäuregehalts einer diluirten Essigsäure nicht benutzen kann; man ermittelt diesen dadurch, dafs man eine gewogene Menge kohlensauren Natrons oder Kali's in Wasser auflöst, und zu dieser Auflösung, in welche man Lackmuspapier hineintaucht, so lange von einer abgewogenen Quantität Essigsäure hinzusetzt, bis das Lackmuspapier anfängt roth zu werden. Nach der Neutralisation wiegt man die Essigsäure wieder, und findet so die dazu verwandte Quantität; 1 Th. geglühtes kohlensaures Natron erfordert zur Sättigung 0,964 Th. wasserfreie Essigsäure, und 1 Th. kohlensaures Kali 0,74 Th. Zweckmäfsiger und bequemer ist es, zur Absättigung der Essigsäure sich einer verdünnten Ammoniakauflösung zu bedienen, deren Gehalt an Ammoniak man durch Absättigen mit geschmolzenem sauren schwefelsauren Kali erhält, von welchem 100 Th. 29,40 Th. Schwefelsäure an das Ammoniak abgeben. Unter wasserfreier Essigsäure versteht man die Essigsäure, welche im entwässerten Bleisalz enthalten ist.

den erhitzt, läſst sie sich leicht entzünden; sie brennt mit einer blauen Flamme, wie der Alkohol, und Kohlensäure und Wasser werden dabei gebildet.

Die Zusammensetzung der Essigsäure und ihrer Salze ist schon früher (I, 1. p. 258 §. 295.) erwähnt worden.

Chloressigsäure.

181. Essigsäure mit Chlor dem Sonnenlichte ausgesetzt, giebt einen krystallisirten Körper, die Chloressigsäure, welche schon früher (I, 1. p. 301, §. 369 fl.) angeführt ist.

Schwefelessigsäure, $C^4H^4O^2 2\dddot{S}$.

182. Leitet man in einen Ballon zu krystallisirbarer Essigsäure wasserfreie Schwefelsäure, so verbinden sich beide Säuren mit einander. Sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde oder Bleioxyd, so kann man aus der Auflösung das Baryt- oder Bleisalz der neugebildeten Säure krystallisirt erhalten. Das Barytsalz, bei $+250^0$ getrocknet, besteht aus $C^4H^4O^2 2\dddot{S} + 2\dot{Ba}$, das krystallisirte enthält 3 Atome Krystallwasser, $C^4H^4O^2 2\dddot{S} + 2\dot{Ba} + 3\dot{\bar{H}}$, das krystallisirte Bleisalz besteht aus $C^4H^4O^2 2\dddot{S} + 2\dot{Pb} + 2\dot{\bar{H}}$. Ein Atom Essigsäure hat sich demnach mit 2 Atomen Schwefelsäure verbunden, wobei, wie bei der Benzoëschwefelsäure, 1 Atom Wasser ausgeschieden ist, und die neue Säure sättigt, wie diese, 2 Atome Basis.

2. Ameisensäure.

$\bar{F} = C^2H^2O^3$. Vorkommen und Bildung der Ameisensäure.

183. Der saure Geschmack der Ameisen rührt von zwei Säuren her, der Aepfelsäure und der Ameisensäure; beide sind gleichfalls in der Flüssigkeit enthalten, welche die Ameisen, wenn sie gereizt werden, von sich spritzen. Man erhält Ameisensäure, und zwar unreine, wenn man Stärkemehl, Rohrzucker, Milchzucker, Holzfaser, Schleimsäure, sehr reine, wenn man Zucker, verdünnten Alkohol oder gewöhnlichen Branntwein mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein destillirt; oder wenn man gleiche Maaſstheile Wasser und Schwefelsäure mit Stärke so stark erhitzt, bis das Gemenge durchaus schwarz geworden ist; versetzt man es dann mit 1 Maaſstheil Wasser,

so kann man die Ameisensäure abdestilliren. Auch vermittelst Phosphorsäure, Zinnchlorid und Stärke erhält man Ameisensäure. Weder diese Substanzen, noch auch die Schwefelsäure erleiden dabei eine Zersetzung. Sie bildet sich, wenn man Weinsäure, Traubensäure und Schleimsäure mit Blei- oder Mangansuperoxyd zusammenreibt oder wenn man Essigsäure mit Jodsäure oder Ueberjodsäure erwärmt, indem sich Jod ausscheidet. Rührt man Bleisuperoxyd mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erhitzt das Gemenge bis zum Kochen und trägt krystallisirten Traubenzucker ein, bis das Bleisuperoxyd weifs geworden ist, so ist in der Flüssigkeit ameisensaures Bleioxyd enthalten und ungelöst bleibt kohlensaures Bleioxyd zurück. Am bequemsten verschafft man sie sich, wenn man eine Auflösung von 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser in einer Destillirblase, in welche 20 Mal mehr hineingeht, als die Auflösung beträgt, mit $2\frac{1}{2}$ bis 3 Th. Mangansuperoxyds und 6 Th. verdünnter Schwefelsäure, welche die Hälfte ihres Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure enthält, langsam erwärmt und der Destillation unterwirft. Es entwickelt sich zuerst Kohlensäure, wobei man sich sehr vor dem Uebersteigen zu hüten hat. Nachher destillirt eine sehr verdünnte Auflösung von Ameisensäure über, und in der Retorte bleibt schwefelsaures Manganoxydul zurück; das Mangansuperoxyd hat also die Hälfte seines Sauerstoffs an den Zucker abgegeben, wodurch dieser in Kohlensäure und Ameisensäure umgeändert wird. Eine concentrirtere Säure erhält man, wenn man 1 Th. Stärke mit 1 Th. Mangansuperoxyd und 4 Th. Wasser innig mengt, und in einer Destillirblase, nachdem man 4 Theile Schwefelsäure unter fortdauerndem Umrühren zugesetzt hat, allmälig und gelinde erwärmt, und so lange destillirt, bis $4\frac{1}{2}$ Th. Flüssigkeit übergegangen sind. Diese Flüssigkeit sättigt man mit Bleioxyd; das ameisensaure Bleioxyd erhält man leicht in Krystallen. Destillirt man 18 Th. dieses Salzes mit 6 Th. Schwefelsäure, welche man mit etwas Wasser ver-

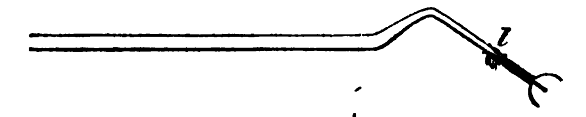
Darstellung vermittelst Zucker, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure

dünnt, in einem Chlorcalciumbade, so erhält man die Ameisensäure rein und concentrirt. Aus den Ameisen gewinnt man die Säure, wenn man die Ameisen mit heifsem Wasser anfeuchtet, zerquetscht und zu der ausgeprefsten Flüssigkeit etwas mehr kohlensaures Kali, als zur Sättigung nothwendig ist, hinzusetzt. Wird schwefelsaures Eisenoxyd zu dieser Flüssigkeit hinzugesetzt, so fällt das Eisenoxyd mit den aufgelösten organischen Substanzen nieder; das überschüssig zugesetzte schwefelsaure Eisenoxyd wird durch kohlensaures Kali zerlegt, und die filtrirte Auflösung zur Trockene abgedampft und mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen.

aus den Ameisen

184. Die Ameisensäure erhält man wasserfrei, wenn man in einem Glasrohre über gepulvertes und unter der Glocke der Luftpumpe entwässertes und getrocknetes ameisensaures Bleioxyd Schwefelwasserstoff, welches

Eigenschaften der Ameisensäure.



man durch ein Chlorcalciumrohr streichen läfst, leitet; in das eine Ende leitet man das Gas hinein, und das andere Ende pafst man luftdicht in den Tubulus einer kleinen Retorte ein, welche man kalt hält, während man das Rohr gelinde erwärmt. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von intensiv saurem Geruch, krystallisirt bei — 1°, schmilzt bei + 1°, kocht bei 99°, und ihr specifisches Gewicht ist 1,235. Wird sie bis zum Kochen erhitzt, so läfst sie sich entzünden; auf die Haut gebracht, wirkt sie stark ätzend. Mit Wasser mengt sie sich ohne Erwärmen; ihr specifisches Gewicht nimmt dabei ab.

Wird sie, verdünnt oder concentrirt, mit überschüssigem Quecksilberoxyd oder Silberoxyd erwärmt, so bildet sich Quecksilber oder Silber und unter starkem Aufbrausen entweicht Kohlensäure.

Sättigt man sie mit einer Basis, so giebt sie 19,47 p. C.

Wasser ab; sucht man ihr auf andere Weise Wasser zu entziehen, so zersetzt sie sich.

185. Die Zusammensetzung der Ameisensäure und dafs sie sich zum Holzalkohol wie die Essigsäure zum Alkohol verhält, ist schon früher (I, 1. p. 297. §. 329.) angeführt worden, und auf die Bildung der Ameisensäure durch Einwirkung von Kali auf Cyanwasserstoffsäure werde ich bei dieser letztern zurückkommen.

Ameisensaure Salze.

186. Sie gehört zu den schwächsten Säuren, übertrifft jedoch an Verwandtschaft zu den Basen die Essigsäure, von der sie sich sowohl durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten gegen Silberoxyd, als besonders durch die Krystallform ihrer Salze unterscheidet.

Die leicht krystallisirenden ameisensauren Salze, insbesondere das Blei- und Kalksalz, stellt man durch Sättigung der rohen Ameisensäure mit den kohlensauren Salzen der Basis dar, die andern, indem man das kohlensaure Salz oder Oxyd in der reinen Säure auflöst. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich.

Die ameisensauren Alkalien zerfliefsen an der Luft, sind sehr leicht löslich im Wasser; das Ammoniaksalz kann man in Krystallen erhalten, ebenso das Natronsalz. $\dot{Na}\overline{F}+2\dot{H}$. Die ameisensaure Baryterde, $\dot{Ba}\overline{F}$, welche in 4 Theilen Wasser löslich ist, die ameisensaure Strontianerde, $\dot{Sr}\overline{F}+4\dot{H}$, die ameisensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\overline{F}$, die in 10 Th. Wasser löslich ist, erhält man in bestimmbaren Krystallen, die ameisensaure Magnesia, $\dot{Mg}\overline{F}$, die in 13 Th. Wasser löslich ist, in krystallinischen Rinden. Das ameisensaure Bleioxyd, $\dot{Pb}\overline{F}$, welches in 36 Th. Wasser löslich ist, das ameisensaure Zinkoxyd, $\dot{Zn}\overline{F}+2\dot{H}$, welches in 24 Th. Wasser, das Cadmiumoxyd, $\dot{Cd}\overline{F}+2\dot{H}$, Manganoxydul, $\dot{Mn}\overline{F}+\dot{H}$, welches in 15 Th. und das Kupferoxyd, $\dot{Cu}\overline{F}+4\dot{H}$, welches in 8,4 Th. Wasser löslich ist, kann man in bestimmbaren Krystallen erhalten, das ameisensaure Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Nickeloxyd

sind krystallinisch. Das Verhalten der Ameisensäure gegen Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid ist beim Quecksilber angeführt worden.

3. Aepfelsäure. 4. Equisetsäure. 5. Fumarsäure.

$\overline{M} = C^8H^6O^8$

187. **Aepfelsäure.** Die Aepfelsäure und die Oxalsäure sind die verbreitetsten Säuren in den Pflanzen; die Aepfelsäure findet sich theils frei, theils mit Basen verbunden, mit Kali, Kalk, Magnesia und vegetabilischen Basen, und ist die Ursache des sauren Geschmackes der unreifen sauren Aepfel, der Vogelbeeren, Fliederbeeren, Schlehen und anderer Früchte. Mit der Citronensäure zugleich kommt sie in den Stachelbeeren, Johannisbeeren, Heidelbeeren, Kirschen, Erdbeeren und Himbeeren vor.

Vorkommen der Aepfelsäure,

Am bequemsten gewinnt man die Aepfelsäure aus dem ausgepreſsten Saft der unreifen Vogelbeeren, welchen man mit essigsaurem Bleioxyd fällt, nachdem man ihn vorher filtrirt hat. Das äpfelsaure Bleioxyd ist in kaltem Wasser unlöslich und fällt nieder, zuweilen fast ganz rein, als krystallinisches Pulver. Häufig enthält der Saft auch noch andere Substanzen, welche sich gleichfalls mit dem Bleioxyd zu unlöslichen Verbindungen vereinigen. Da diese jedoch in heiſsem Wasser unlöslich sind, so kocht man den filtrirten Niederschlag mit reinem Wasser aus, läſst die Flüssigkeit einige Augenblicke sich setzen, und gieſst die klargewordene Flüssigkeit noch heiſs durch's Filtrum; beim Erkalten sondert sich das aufgelöste äpfelsaure Bleioxyd ab. Die Flüssigkeit gieſst man wiederum auf den früher erhaltenen Niederschlag, und kocht ihn zum zweiten Mal damit aus, filtrirt sie, und läſst wieder äpfelsaures Bleioxyd sich ausscheiden; man wiederholt diese Operation so oft, als noch aus der heiſsen Flüssigkeit Krystalle sich aussondern. Das äpfelsaure Bleioxyd wird mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, dann in einem Glase mit wenig Wasser übergos-

Gewinnung derselben aus den Vogelbeeren.

sen und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zerlegt, dessen Darstellung ich gleich nachher bei den Wasserstoffsäuren anführen werde. Schwefelblei, welches unlöslich ist, und Wasser werden gebildet; die Aepfelsäure scheidet sich aus und löst sich im Wasser auf. Diese Aepfelsäure enthält zuweilen Citronensäure und Weinsäure; hat man sie davon zu trennen, so verbindet man sie mit Ammoniak zu einem sauren Salze, indem man die eine Hälfte der Säure mit Ammoniak sättigt, und die andere zu der Auflösung hinzusetzt. Das saure weinsteinsaure Ammoniak, welches sehr wenig löslich ist, scheidet sich zuerst aus, dann erhält man das saure äpfelsaure Ammoniak in schönen Krystallen, welche man durch Umkrystallisiren vollständig rein erhalten kann, und das citronensaure Ammoniak bleibt in der Flüssigkeit. Mit dem Ammoniaksalz stellt man wiederum äpfelsaures Bleioxyd dar, und daraus erhält man alsdann mit Schwefelwasserstoff die Aepfelsäure ganz rein. Aus der Flüssigkeit krystallisirt, wenn sie vorsichtig, wie bei der Weinsteinsäure, bis zur Syrups-Consistenz abgedampft wird, die Aepfelsäure heraus. Auch kann man den ausgepreſsten Saft der unreifen Vogelbeeren, den man bis zum Kochen erhitzt, so lange mit Kalkmilch absättigen, bis nur noch eine schwach saure Reaction statt findet, und während des Kochens, welches man fortsetzt, sondert sich neutraler äpfelsaurer Kalk als weiſses Pulver aus. Diesen löst man, nachdem man ihn gut ausgewaschen hat, in sehr verdünnter erwärmter Salpetersäure auf; aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten saure äpfelsaure Kalkerde heraus. Aus dieser stellt man das Bleisalz und aus diesem, wie vorher angeführt ist, die Aepfelsäure dar.

Bildet sich, wenn Salpetersäure auf Zucker einwirkt.

Aepfelsaure Salze.

Die Aepfelsäure ist eine starke Säure und liefert mit den Basen eine groſse Anzahl von Salzen, von denen jedoch kein einziges, ausgenommen das Eisenoxydsalz, von der Wichtigkeit ist, daſs ich bei den Salzen darauf besonders zurückkommen müſste. Man erhält die

löslichen, indem man zur Auflösung der Aepfelsäure die Basis hinzusetzt. Mit kohlensaurer Baryterde und Kalkerde kann man die neutrale Verbindung nicht erhalten. Die unlöslichen Salze erhält man durch Fällung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs in den äpfelsauren Salzen 2 Atome Basis mit 1 Atom Säure verbunden sind und darnach soll die Zusammensetzung der Salze derselben hier angegeben werden. Die neutralen alkalischen Salze sind zerfliefslich, das saure Ammoniaksalz, $C^8H^8O^8 + (NH^3\dot{H} + \dot{H})$, erhält man in gut bestimmbaren Krystallen, eben so das Kalksalz, $C^8H^8O^8 + (\dot{C}a + \dot{H} + 6\dot{H})$, das neutrale Barytsalz in Blättchen, das neutrale Magnesiasalz, $C^8H^8O^8 + 2\dot{M}g + 10\dot{H}$, in Krystallen, das saure, $C^8H^8O^8 + (\dot{M}g + \dot{H} + 3\dot{H})$ in gut bestimmbaren, das neutrale Zinksalz in glänzenden, $C^8H^8O^8 + 2\dot{Z}n + 6\dot{H}$, das saure Zinksalz, $C^8H^8O^8 + (\dot{Z}n + \dot{H} + 2\dot{H})$, das saure Kupfersalz, $C^8H^8O^8 + (\dot{C}u + \dot{H} + 2\dot{H})$, in bestimmbaren Krystallen, das neutrale Bleisalz krystallinisch, $C^8H^8O^8 + 2\dot{P}b + 6\dot{H}$. Kocht man eine Auflösung des Barytsalzes oder des sauren Kalksalzes, so sondern sich wasserfreie neutrale Salze aus.

Die äpfelsauren Salze verwandeln sich bei einer Temperatur von 250—300° in fumarsaure Salze.

Die krystallisirte Aepfelsäure, aus welcher man kein Wasser, ohne sie zu zersetzen, ausscheiden kann, wenn man sie nicht an eine Basis bindet, besteht aus $C^8H^{12}O^{10}$ $(= C^8H^8O^8 + 2\dot{H})$.

Destillationsprodukte der Aepfelsäure.

188. Bis 83° erhitzt, schmelzen dle Krystalle der Aepfelsäure, bei 176° zersetzen sie sich vollständig in Wasser und zwei neue Säuren, in Equisetsäure und in Fumarsäure, ohne einen kohligen Rückstand zu lassen, und ohne dafs ein Gas sich entwickelt.

$\overline{Ma} = C^4H^2O^3$

Darstellung der Equisetsäure.

180. Equisetsäure (Brenzäpfelsäure, Maleïnsäure). Wenn man Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200° rasch der Destillation unterwirft, so geht die Equiset-

säure, welche von beiden die flüchtigere ist, als eine farblose Flüssigkeit in die Vorlage über und erstarrt in grofsen Krystallen; bei dieser Temperatur bildet sich nur wenig Fumarsäure. Diese Säure kommt aufserdem in *Equisetum limosum* und *fluviatile* vor.

Eigenschaften derselben.

Die Equisetsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; ihre Auflösung wird nicht von Kalkwasser gefällt. Barytwasser, so wie essigsaures Bleioxyd, bringen darin einen weifsen Niederschlag hervor, der sich bald in krystallinische Schuppen umändert. Das equisetsaure Kali und Natron sind leicht löslich in Wasser und krystallisiren gut. An Basen gebunden, besteht diese Säure aus $C^4H^2O^3$.

Die krystallisirte Säure besteht aus $C^4H^4O^4$.

Die Krystalle schmelzen bei 130°, bei 160° kochen sie, indem sie 1 Atom Wasser abgeben; die Substanz, welche man alsdann erhält, schmilzt bei 57° und kocht bei 176° und zersetzt sich dabei.

$\overline{Fu} = C^4H^2O^3$
Darstellung der Fumarsäure.

186. Fumarsäure. Erhitzt man die Aepfelsäure nur bis 150°, und leitet die Operation so, dafs das Wasser, welches übergeht, stets wieder auf die heifse Säure zurückfliefst, so ändert sich nach einiger Zeit die Aepfelsäure in eine neue Säure um, welche bei 200° noch nicht schmilzt, jenseits dieser Temperatur sich erst verflüchtigt, und 200 Th. Wasser zu ihrer Auflösung bedarf.

Eigenschaften.

Die Auflösung wird nicht durch Kalk- und Barytwasser gefällt; eine Auflösung, welche $\frac{1}{200000}$ davon enthält, giebt noch eine Trübung mit salpetersaurem Silberoxyd. Die Silberverbindung ist in Salpetersäure löslich; das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind leicht löslich in Wasser und das erstere, so wie das Bleisalz, $\dot{P}bC^4H^2O^3 + 3\dot{H}$, krystallisirt zu erhalten. Die Säure löst sich ohne Veränderung in heifser Salpetersäure von 1,4 auf und krystallisirt aus der Auflösung.

An Basen gebunden, besteht die Säure aus $C^4H^2O^3$. Die Krystalle bestehen aus $C^4H^4O^4$.

Diese

Diese Säure und die Equisetsäure sind demnach gleich zusammengesetzt, wofür auch die Entstehung dieser Säuren spricht. Die Equisetsäure ändert sich in diese Säure um, wenn man sie eben so behandelt, wie die Aepfelsäure selbst; man kann diese Operation in einem verschlossenen Gefäſse vornehmen. Aus dem Verhalten dieser beiden Säuren ersieht man leicht, welche Erscheinungen bei der Destillation der Aepfelsäure eintreten, je nachdem man eine verschiedene Temperatur anwendet, oder sie verschieden leitet.

187. Diese Säure kommt in *Fumaria officinalis* vor. Man gewinnt sie daraus, wenn man den ausgepreſsten Saft der Pflanze mit thierischer Kohle kocht, die klare Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd fällt, das Bleisalz mit vielem Wasser versetzt und es mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der Flüssigkeit gewinnt man durch Abdampfen die Säure.

Kommt in *Fumaria officinalis*,

188. Um sie aus dem isländischen Moos, worin sie gleichfalls vorkommt, zu gewinnen, übergieſst man es mit Wasser, wozu man von Zeit zu Zeit etwas kohlensaures Natron zusetzt, um die aufgelöste Säure zu sättigen; zu der ausgepreſsten und filtrirten Auflösung setzt man so lange essigsaures Bleioxyd hinzu, bis der Niederschlag, welcher dadurch entsteht, anfängt weiſs zu werden. Den gefärbten Niederschlag filtrirt man, und fällt die Flüssigkeit vollständig mit essigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag, welchen man alsdann erhält, ist fast ganz reines fumarsaures Bleioxyd. Ein Theil des Salzes setzt sich krystallinisch an die Wände des Gefäſses an. Aus dem Bleisalz scheidet man, wie so eben angeführt worden ist, die Säure aus.

im isländischen Moos vor.

6. Citronensäure. 7. Aconitsäure. 8. Brenzaconitsäure. 9. Citraconsäure.

189. Citronensäure. Die Citronensäure findet sich in verschiedenen sauren Pflanzensäften, in dem der Citronen, der Johannisbeeren, der unreifen Weinbeeren

$\bar{C} = C^{12}H^{12}O^{12}$.

Vorkommen

der Citronensäure.

Darstellung aus den Citronen.

und der Hagebutten. Aus dem ausgeprefsten Saft der Citronen stellt man sie am bequemsten dar. Man läfst ihn eine Zeit lang stehen; der Schleim, welcher darin schwimmt, setzt sich alsdann ab, und wird durch Abgiefsen und durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt. Zu dieser setzt man in kleinen Portionen, unter fortdauerndem Umrühren, fein gepulverte Kreide (kohlensaure Kalkerde) hinzu, bis die Säure mit Kalkerde gesättigt ist; hierbei entweicht die Kohlensäure, und die citronensaure Kalkerde sammelt sich auf dem Boden als unlösliches Pulver. Die klare Flüssigkeit wird mit einem Heber abgezogen, und der citronensaure Kalk aufs Filtrum gebracht und mit heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis dieses farblos durchläuft. Alsdann wird der citronensaure Kalk mit Schwefelsäure zerlegt, wozu man auf 10 Th. der angewandten Kreide 9 Th. concentrirte Schwefelsäure nimmt, welche man mit 40 bis 50 Th. Wasser verdünnt; die Schwefelsäure wird in kleinen Quantitäten und unter fortdauerndem Umrühren zugesetzt. Der schwefelsaure Kalk, welcher sich bildet, ist in 500 Th. Wassers, die Citronensäure dagegen in 0,5 Th. warmen und in 0,75 Th. kalten Wassers löslich; durch Filtration trennt man die aufgelöste Citronensäure von der schwefelsauren Kalkerde. Die Auflösung der Citronensäure wird in Porcellanschaalen, welche man in eine Auflösung von Chlorcalcium stellt, abgedampft, bis sich auf der Oberfläche derselben eine krystallinische Haut zeigt; dann stellt man die Schaale sogleich zur Seite, damit die Säure herauskrystallisire, welches innerhalb 3 bis 4 Tagen erfolgt. Enthält die Auflösung citronensauren Kalk, so verhindert dieser die Krystallisation, und er mufs durch einen Zusatz von Schwefelsäure zerlegt werden; ein geringer Ueberschufs von Schwefelsäure ist dagegen bei der Krystallisation nicht schädlich. Aus dem Johannisbeerensaft erhält man, wenn man ihn zuerst in Gährung versetzt, den Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit nachher wie Citronensaft behandelt, an 1 p. C. Citronensäure.

Die Krystalle der Citronensäure sind farblos und durchsichtig, an der Luft verändern sie sich nicht.

Eigenschaften der Citronensäure.

Die Citronensäure ist eine starke Säure und liefert mit allen Basen Salze; die löslichen erhält man durch Zusatz der Basis zur Auflösung der Säure, die unlöslichen durch Fällung. Die alkalischen Salze sind löslich, die der Erden und übrigen Metalloxyde gröſstentheils unlöslich; die unlöslichen sind in einem Ueberschuſs von Citronensäure löslich. Es ist sehr schwierig, aus den bisher aufgefundenen Thatsachen sich eine Vorstellung über die Zusammensetzung der Citronensäure und der citronensauren Salze zu machen. Das citronensaure Kupferoxyd, welches man erhält, wenn man kohlensaures Kupferoxyd zu Citronensäure hinzusetzt und mit einem Ueberschuſs von Citronensäure, in der es nur sehr wenig löslich ist, kocht, ist ein krystallinisches grünes Pulver. Erhitzt giebt es Wasser ab und wird blau, jenseits 160° nimmt es nicht mehr an Gewicht ab, bis 200° kann man es erhitzen, ohne daſs es zersetzt wird; es besteht dann aus $\dot{C}u + C^{3} H^{2} O^{3}$. Sättigt man Natron mit Citronensäure, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer concentrirten Lösung groſse, regelmäſsige, an der Luft unveränderliche Krystalle, die sich nur langsam wieder in Wasser auflösen; erhitzt man das Salz bis 260°, so besteht es aus $\dot{N}a + C^{4} H^{3\frac{1}{3}} O^{3\frac{2}{3}}$. Diese Zusammensetzung und die des Kupfersalzes macht es nothwendig, daſs 1 At. Citronensäure aus $C^{12} H^{12} O^{12}$ bestehe, und es folgt daraus höchst wahrscheinlich, daſs ein Atom Säure sich mit 4 At. Basis verbindet. Die Krystalle des Natronsalzes beständen demnach aus $3\dot{N}a + \ddot{H} + C^{12} H^{12} O^{12} + 9\ddot{H}$; bei 100° verlieren sie 7 At. Wasser und bis ungefähr 200° noch 4 Atome, so daſs also 2 Atome Krystallwasser, 1 Atom Hydratwasser und 1 Atom aus der Säure selbst ausgetreten sind. Durch Zusatz von Citronensäure zu der neutralen Verbindung kann man noch zwei andere krystallisirte Natronsalze erhalten. Citronensaures Silberoxyd ist ein weiſses in Wasser unlös-

Citronensaure Salze.

liches Pulver, $3\dot{A}g + C^{12}H^{12}O^{12}$, welches bei 20—25° 1 At. Wasser verliert. Citronensaure Baryterde ist ein weifses Pulver $3\dot{B}a + \dot{H} + C^{12}H^{12}O^{12} + 5\dot{H}$; bei 150° verliert es 6 Atome Wasser, bei 190° noch ein Atom. Citronensaurer Kalk, $3\dot{C}a + \dot{H} + C^{12}H^{12}O^{12} + 2\dot{H}$, verliert bei 100° 3 Atome Wasser, bei einer höhern Temperatur das letzte Atom. Kocht man Citronensäure mit überschüssigem Kalkwasser, so erhält man einen weifsen Niederschlag, $4\dot{C}a + C^{12}H^{12}O^{12} + \dot{H}$; bei 100° verliert er ein Atom Wasser. Versetzt man eine kochende Auflösung von Citronensäure mit essigsaurem Bleioxyd, so sondert sich ein Salz in körnigen Krystallen $(2\dot{P}b + 2\dot{H}) + C^{12}H^{12}O^{12}$. Digerirt man es mit Ammoniak, trocknet den ausgewaschenen Rückstand bei 100°, so besteht er aus $4\dot{P}b + C^{12}H^{12}O^{12}$.

Versucht man die Säure aus den Verbindungen abzuscheiden, in welchen 1 Atom Wasser aus der Säure selbst ausgetreten ist, z. B. aus dem Silbersalz, so erhält man eine Säure, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist; sättigt man sie mit Natron, läfst die Lösung an der Luft eintrocknen und zieht den Rückstand mit Alkohol von 0,833 aus, so löst sich in diesem ein Salz auf, das sich wie aconitsaures Natron verhält, das Ungelöste ist citronensaures Natron. Sehr wahrscheinlich wird von der Citronensäure nur $\frac{1}{4}$ in die andere Säure umgeändert, indem von 4 At. des Salzes 3 At. sich zu einem Salze verbinden, worin 4 At. fixe Basis enthalten sind, bei welchem durch eine erhöhte Temperatur ein Atom Wasser aus der Säure nicht austritt.

Die Krystalle der Citronensäure bestehen aus $C^{12}H^{20}O^{16} (= C^{12}H^{12}O^{12} + 4\dot{H})$; werden sie im luftleeren Raume vermittelst Schwefelsäure entwässert, so verlieren sie 2 At. Wasser. Dieselbe Verbindung, $2\dot{H} + C^{12}H^{12}O^{12}$ nämlich, erhält man, wenn man die Citronensäure an einem heifsen Orte oder zuweilen auch aus einer kalten sehr concentrirten Auflösung krystallisiren läfst. Ihre Form ist von der der erstern ganz verschieden.

190. In der Färberei wird die Säure viel angewandt, besonders beim Färben mit Safflor; auch beim Tapetendruck wird sie gebraucht. In England, wohin der Citronensaft leicht aus den Gegenden, wo die Citronenbäume gut fortkommen, geführt werden kann, wird sie in Fabriken dargestellt.

Anwendung in der Färberei.

191. Aconitsäure. Wird Citronensäure der Destillation unterworfen, so destillirt Essigalkohol (Aceton) über, Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwickeln sich. Unterbricht man die Destillation, wenn ein ölartiger Körper anfängt überzugehen, so enthält der Rückstand nur noch eine unbedeutende Menge Citronensäure; er besteht fast ganz aus Aconitsäure. Löst man ihn in Wasser auf und dampft die Auflösung so weit ein, dafs sie beim Erkalten erstarrt, so kann man durch Zusatz einer hinreichenden Menge Aether die Aconitsäure, die darin löslich ist, von der Citronensäure, welche sich darin nur sehr wenig löst, trennen. Beim Verdunsten des Aethers bleibt die Säure als eine körnig krystallinische Masse zurück. Dieselbe Säure ist in *Aconitum Napellus* enthalten; man gewinnt sie aus dem aconitsauren Kalk, den man bei der Bereitung des Aconitins erhält. Das Kalksalz löst man vermittelst verdünnter Salpetersäure in Wasser auf, fällt die Lösung durch essigsaures Blei und zerlegt das erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff. Durch Auflösen in Aether kann man die Säure reinigen.

$\bar{At} = C^4H^2O^3$. Destillationsprodukte der Citronensäure, künstliche Aconitsäure.

Darstellung.

Sie ist leicht in Aether, Wasser und Alkohol löslich. Die alkalischen Salze derselben krystallisiren schwierig; am leichtesten das saure Ammoniaksalz. Das Kalksalz ist krystallinisch und schwerlöslich; das Blei- und Silbersalz sind weifs und in Wasser kaum löslich. Aconitsaures Kupferoxyd, längere Zeit gekocht, sondert Kupferoxydul ab, das Silbersalz mit Wasser gekocht, zersetzt sich viel schneller, Silber wird reducirt und eine neue krystallisirbare Säure gebildet (Weinsäure?). Die Krystalle bei 120° getrocknet, bestehen aus $C^4H^4O^4$ und das bei derselben Temperatur getrocknete Silbersalz $\dot{A}g + C^4H^2O^3$.

Aconitsaure Salze.

Brenzaconitsäure, (Itaconsäure) $\overline{It}=C^5H^4O^3$.

192. Brenzaconitsäure. Bei 130° bräunt sich die Aconitsäure, bei 140° schmilzt sie, bei 160° kocht sie. Der Destillation unterworfen, gehen ölartige Tropfen über, welche beim Erkalten erstarren. Man erhält dieselben Produkte, die man erhält, wenn man die Destillation der Citronensäure fortsetzt, nachdem Aconitsäure sich gebildet hatte. Unterbricht man die Operation, wenn im Halse der Retorte gelb gefärbte Dämpfe erscheinen, und löst das erstarrte Destillat in 6 Th. Wasser dem Maafse nach auf, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung die Säure (Brenzaconitsäure, Itaconsäure) in Krystallen, welche man durch Auflösen in Aether oder Alkohol farblos darstellen kann. Das Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + C^5H^4O^3$, die krystallisirte Säure, die bei 100° nichts an Gewicht verliert, aus $C^5H^6O^4$. Das saure Kalisalz ist leicht löslich und krystallinisch; auch das Barytsalz, $\dot{B}a + C^5H^4O^3 + \dot{H}$, und das Strontiansalz, $\dot{S}r + C^5H^4O^3 + \dot{H}$, sind krystallinisch

Citraconsäure, $\overline{Ct}=C^5H^4O^3$.

193. Citraconsäure. Erhitzt man die Brenzaconitsäure, so wird sie zersetzt und eine neue Säure bildet sich, die Citraconsäure. Diese erhält man am besten, wenn man sogleich das ölartige Destillationsproduct von der Aconitsäure der Destillation unterwirft, wobei Wasser und eine ölartige nicht erstarrende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, übergehen. Unterwirft man diese wieder der Destillation und wendet, wenn die Temperatur bis über 200° gestiegen und der Kochpunkt constant geworden ist, eine trockne Vorlage an, so erhält man eine dünnflüssige farblose Säure, welche bei 212° kocht und ein spec. Gew. von 1,247 hat. An Silber- und Bleioxyd oder Baryterde gebunden besteht sie aus $C^5H^4O^3$, und eben so ist die flüssige Säure zusammengesetzt. Läfst man diese eine Zeitlang an der feuchten Luft stehen, so nimmt sie 1 Atom Wasser auf und es bilden sich bestimmbare Krystalle, welche bei 80° schmelzen. Leitet man zur flüssigen Säure Ammoniak, so erhält man einen glasartigen, spröden Körper, der leicht in Alkohol und Wasser löslich ist. Verdampft man die wässerige Lösung, so entweicht

Ammoniak und man erhält ein saures Salz. Auch das Kalisalz ist krystallinisch und sehr leicht in Wasser löslich; das saure Kalksalz, $\dot{C}a + \dot{H} + \overline{C}t^2 + 3\dot{H}$, das saure Strontiansalz, $\dot{S}r + \dot{H} + \overline{C}t^2 + 3\dot{H}$, erhält man in bestimmbaren Krystallen, das Barytsalz, $\dot{B}a + \dot{H} + \overline{C}t^2 + \dot{H}$, krystallinisch. Man erhält diese Salze, indem man die kohlensauren Basen derselben mit der Säure sättigt. Durch Fällung erhält man das Silber- und Bleisalz. Aus einer kochendheifsen Auflösung scheidet sich das Silbersalz krystallinisch, $\dot{A}g\overline{C}t$, beim langsamen Verdampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit in bestimmbaren Krystallen aus, $\dot{A}g\overline{C}t + \dot{H}$. Die Aetherarten der Aconitsäure, Brenzaconitsäure und Citraconsäure habe ich schon früher erwähnt.

10. Weinsäure. 11. Tartralsäure. 12. Tartrelsäure. 13. Traubensäure. 14. Brenzweinsäure. 15. Brenztraubensäure.

$T = C^8H^8O^{10}$

Vorkommen der Weinsäure.

194. **Weinsäure.** Die Weinsäure kommt, mit Kali zu einem sauren Salz verbunden, in den Tamarinden, dem Sauerampfer, und besonders in den Weinbeeren vor; häufig ist sie in den Weinbeeren auch mit Kalkerde zu einem neutralen Salz vereinigt. Wie man den Weinstein (das saure weinsaure Kali) aus dem Wein erhält und wie man ihn reinigt, werde ich bei den Kalisalzen anführen. Aus dem gereinigten Weinstein stellt man die Weinsäure dar.

Darstellung.

Man sättigt zu diesem Endzweck zuerst die überschüssige Säure mit fein gepulverter Kreide, indem man in einem Gefäfs Wasser zum Kochen bringt, und in Portionen abwechselnd Kreide und Weinstein hineinwirft; auf 100 Th. Weinstein bedarf man ungefähr 30 Th. Kreide. Die überschüssige Säure treibt die Kohlensäure aus, und neutraler weinsaurer Kalk, welcher nur sehr wenig in Wasser löslich ist, sammelt sich auf dem Boden des Gefäfses. In der Flüssigkeit bleibt die Hälfte der Weinsäure, mit dem Kali als neutrales Salz, welches nicht von der kohlensauren

Kalkerde verändert wird, verbunden zurück; dieses zerlegt man durch eine Auflösung von Chlorcalcium, wodurch es vollständig zersetzt wird. Das Chlorcalcium gewinnt man bei verschiedenen Processen als Nebenprodukt, wie ich beim Chlorcalcium selbst anführen werde. Die weinsaure Kalkerde wird filtrirt, ausgewaschen und durch Schwefelsäure zersetzt, welche man mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt; man mufs dazu doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure dem Gewichte nach anwenden, als die zur Sättigung des weinsauren Kali's angewandte Kreide beträgt, auf 100 Th. Weinstein also ungefähr 51,9 Th. Schwefelsäure. Die Auflösung der Weinsäure wird von der schwefelsauren Kalkerde durch Filtration, Auswaschen und Auspressen getrennt; sie wird alsdann eingedampft, und zwar zuerst über freiem Feuer in Bleigefäfsen; setzt sich dabei Gyps ab, so trennt man ihn durch Abgiefsen. Man setzt das Abdampfen fort, bis die Flüssigkeit die Dicke eines dünnen Syrups erreicht hat und zwar zuletzt am besten in Porcellanschaalen, welche man in eine Auflösung von Chlorcalcium stellt. Die Krystallisation selbst geht am besten an einem warmen Orte von Statten, weil bei einer niedrigen Temperatur die Flüssigkeit zu dickflüssig wird, um gute Krystalle zu geben. Ist weinsaure Kalkerde in der Weinsäure aufgelöst, so wird dadurch die Krystallisation verhindert; ein geringer Ueberschufs von Schwefelsäure befördert sie dagegen. Die erhaltenen Krystalle reinigt man vollständig durch Umkrystallisiren. Ist die Auflösung braun, so kann man sie mit einer geringen Menge Kohle vollständig entfärben; enthält sie Schwefelsäure, so nimmt man diese mit etwas Bleioxyd, womit sie ein unlösliches Salz bildet, leicht hinweg.

Eigenschaften. 195. Die Krystalle der Weinsäure sind farblos, durchsichtig, gut bestimmbar, und verändern sich, der Luft ausgesetzt, nicht. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, 1 Th. kochendes Wasser löst 2 Th. Weinsäure

auf; auch in Alkohol ist sie löslich. Sie hat einen sehr stark sauren Geschmack.

Zusammensetzung derselben.

196. Aus der Zusammensetzung der weinsauren Salze scheint hervorzugehen, dafs die Weinsäure eine zweibasige Säure ist, welches noch durch ihre Zersetzung, die ein Ueberschufs von kaustischem Kali bewirkt, wahrscheinlicher wird; erhitzt man sie nämlich ohngefähr mit der dreifachen Menge von Kalihydrat, so zerlegt sie sich in 2 Atome Oxalsäure und 1 Atom Essigsäure, und da die Untersuchung der entwässerten neutralen Salze gezeigt hat, dafs darin auf 1 Atom Basis $C^4H^4O^6$ enthalten sind, so ist die Weinsäure höchst wahrscheinlich als eine aus 2 Atomen Oxalsäure und 1 Atom Essigsäure, der Benzoëschwefelsäure analog zusammengesetzte Säure anzusehen; sie verbindet sich aus demselben Grunde mit 2 Atomen Basis. Ein Atom der Säure, wenn sie an Basen gebunden ist, würde demnach aus $C^8H^8O^{10}$ bestehen. Aus den Krystallen kann man, ohne sie zu zersetzen, kein Wasser austreiben. Mit Basen zu einem neutralen Salze verbunden, giebt sie 12 p. C. Wasser ab; die krystallisirte Säure besteht also aus $C^8H^8O^{10} + 2\dot{H}$.

Weinsaure Salze.

197. Die Weinsäure gehört zu den stärksten Säuren, und steht nur wenig der Schwefelsäure und Oxalsäure an Verwandtschaft zu den Basen nach; schwache Säuren, wie die Borsäure, die arsenichte Säure und das Antimonoxyd, verhalten sich gegen sie wie Basen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen; in der einen Reihe bestehen die 2 Atome Basis aus derselben Substanz, in der andern aus zwei verschiedenen; so enthält der Weinstein 1 Atom Wasser und 1 Atom Kali als Basis, $(\dot{K} + \dot{H})\overline{T}$, und diesem ähnlich zusammengesetzt ist das saure Ammoniaksalz, $(NH^3\dot{H} + \dot{H})\overline{T}$, und das saure Natronsalz, $(\dot{Na} + \dot{H})\overline{T} + 2\dot{H}$. Das 1 Atom Wasser, welches darin als Basis enthalten ist, kann man durch eine erhöhte Temperatur, ohne die Säure zu zersetzen,

nicht austreiben. Die krystallisirten neutralen Salze: das Kalisalz, $2\dot{K}+\bar{T}+\dot{H}$, das Natronsalz, $2\dot{Na}+\bar{T}+4\dot{H}$, das Ammoniaksalz, $2(NH^3\dot{H})+\bar{T}+\dot{H}$, und das Doppelsalz von Kali und Natron, $(\dot{K}+\dot{Na})\bar{T}+8\dot{H}$, geben alles Wasser, ehe sie sich zersetzen, ab; das Doppelsalz dagegen des weinsauren Antimonoxyds mit dem weinsauren Kali, $(\dot{K}+\ddot{Sb})\bar{T}+\dot{H}$, verliert sein Krystallwasser bis 108° erhitzt. Erhitzt man dieses Salz, so wie das Doppelsalz, mit weinsaurem Natron, $(\dot{Na}+\ddot{Sb})\bar{T}+\dot{H}$, bis 220°, das mit weinsaurem Silberoxyd, $(\dot{Ag}+\ddot{Sb})\bar{T}$, bis 150°, das mit weinsaurem Bleioxyd, welches man bei 100° bereitet hat, $(\dot{Pb}+\ddot{Sb})\bar{T}$, bis 200°, das mit weinsaurer Baryterde bis 250°, so geben diese Salze noch 2 Atome Wasser mehr ab, die also aus der Säure selbst austreten. Setzt man zu den entwässerten Salzen wieder Wasser, z. B. zu dem Kalisalz, so erhält man wiederum die gewöhnliche Verbindung. In den erhitzten Salzen ist also offenbar eine andere Säure als Weinsäure enthalten, die sich aber beim Zusatz von Wasser wieder in Weinsäure umändert. Die Bildung dieser Säure ist durch den Ueberschufs an Basis bedingt: die schwache Basis, das Antimonoxyd, bewirkt nur die Umänderung in diese Säure, während eine starke Basis, wie Kali, ein Zerfallen der Weinsäure in Oxalsäure und Essigsäure hervorbringt. Das Austreten von 2 Atomen Wasser bei einer erhöhten Temperatur hat man noch bei keinem einfachen Salze der Weinsäure beobachtet. Die Ammoniakdoppelsalze, das mit Natron, $(\dot{Na}+NH^3\dot{H})\bar{T}+8\dot{H}$, und das mit Antimonoxyd, $(NH^3\dot{H}+\ddot{Sb})\bar{T}+\dot{H}$, geben, erhitzt, Ammoniak ab.

Die weinsauren Salze erhält man im Allgemeinen wie die citronensauren, die löslichen Doppelsalze, indem man die sauren krystallisirten Salze mit der anderen Basis absättigt, wozu beim Antimonoxyd und der arsenichten Säure ein langes Digeriren nöthig ist, viele unlösliche durch Fällung der Lösung eines Salzes durch

die eines Doppelsalzes, z. B. die Verbindungen des weinsauren Antimonoxyds mit weinsaurem Silberoxyd, Bleioxyd u. s. w. Das saure Kali- und Ammoniaksalz sind im Wasser schwer, die neutralen leicht löslich; die Salze der alkalischen Erden, so wie fast alle Salze der schweren Metalle sind sehr schwer löslich. Durch Fällung heifser Auflösungen erhält man sie häufig krystallinisch. Das Kalksalz kommt zuweilen in gut bestimmbaren Krystallen, $2\dot{C}a + \bar{T} + 8\dot{H}$, auf dem rohen Weinstein vor, in kaltem Wasser ist es fast ganz unlöslich, sehr wenig in kochendem, aber in beträchtlicher Menge, wenn ein anderes weinsteinsaures Salz darin aufgelöst ist, so dafs man es beim Erkalten einer solchen Auflösung in Krystallen erhalten kann. Das weinsaure Bleioxyd, $2\dot{P}b + \bar{T} + 4\dot{H}$, das weinsaure Silberoxyd, $2\dot{A}g + \bar{T}$, das weinsaure Kupferoxyd, $2\dot{C}u + \bar{T} + 6\dot{H}$, erhält man krystallinisch.

Setzt man zum weinsauren Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und mehreren anderen weinsauren Salzen Kali oder Natron hinzu, so entsteht keine Fällung, sondern das Metalloxyd bleibt in einer chemischen Verbindung in der Flüssigkeit zurück, indem bei einem geringeren Zusatz der stärkern Basis sich ein basisches Salz bildet und wenn so viel davon zugesetzt ist, dafs die Säure davon vollständig gesättigt ist, wahrscheinlich eine Verbindung des Metalloxyds mit dem Salze, in welchen es sich dem Krystallwasser ähnlich verhalten mag. So löst sich auch Eisenoxydhydrat in reichlicher Menge in einer Auflösung von weinsaurem Kali auf.

Tartralsäure, $C^8 H^8 O^{10} + 1\frac{1}{2}\dot{H}$.

198. Tartralsäure. Erhitzt schmilzt die Weinsäure zwischen 130° bis 135°, jenseits dieser Temperatur giebt sie Wasser ab; fährt man damit so lange fort, bis sie ½ Atom, ohngefähr 3 p. C. verloren hat, so ist sie in eine neue Säure umgeändert, welche an der Luft zerfliefst, sich sehr leicht in Wasser auflöst, mit kohlensaurer Kalkerde oder koh-

lensaurer Baryterde abgesättigt, sich mit diesen Basen zu in Wasser löslichen Salzen verbindet, während die weinsauren unlöslich sind. Mit Alkohol kann man sie aus der wässerigen Auflösung fällen. Ein Atom Weinsäure, die sich in diese Säure umgeändert hat, sättigt 1½ Atome Baryterde oder Kalkerde. Nicht mit Wasser in Berührung, erhält sich diese Säure sehr lange Zeit; mit kaltem Wasser ändert sie sich nach einiger Zeit, mit heifsem Wasser sehr schnell in Weinsäure um. Läfst man die wässerige Auflösung eines neutralen Salzes eine Zeitlang stehen, oder erhitzt man sie, so wird sie sauer, indem die Säure in Weinsäure sich umändert.

Tartrelsäure, $C^8 H^8 O^{10} + \dot{H}$.

199. Tartrelsäure. Setzt man das Erhitzen der Weinsäure so lange fort, bis diese 1 Atom oder 6 p. C. Wasser verloren hat, so erhält man eine andere Säure, die gleichfalls an der Luft zerfliefst, nicht krystallisirt und in Wasser und Alkohol löslich ist. Setzt man eine wässerige Auflösung derselben zu essigsaurem Kalk oder Baryt, so scheidet sich eine syrupsartige unlösliche Verbindung aus, durch welches Verhalten sie sich von der Tartralsäure unterscheidet. Sie verändert sich noch leichter, mit Wasser in Berührung, als die Tartralsäure, indem sie zuerst in diese und dann in Weinsäure übergeht. Ein Atom Weinsäure, wenn sie sich in diese Säure umändert, sättigt 1 Atom Basis.

Wasserfreie Weinsäure.

200. Erhitzt man die Weinsäure, bis sie 12 p. C. Wasser verloren hat und bewirkt dies rasch über freiem Feuer, wobei die Temperatur 180° nicht überschreiten darf, so bläht sie sich zuletzt auf und wird unschmelzbar. Sie ist nun in Wasser unlöslich und läfst sich von den vorhergehenden Säuren reinigen. Durch Drücken zwischen Papier und rasches Trocknen unter der Luftpumpe entfernt man alles Wasser. Sie ist unlöslich in Aether und Alkohol; mit Wasser einige Stunden in Berührung ändert sie sich schnell in die vorher erwähnten Säuren um, sehr schnell, wenn sie damit gekocht wird. Dieselbe Umänderung bewirken die Basen.

201 Versetzt man Weinsäure mit dem Drei- oder Vierfachen ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie damit, so ändert sie sich gleichfalls in Tartral- und Tartrelsäure um. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs in der Tartral- und Tartrelsäure Weinsäure verbunden mit wasserfreier Weinsäure als indifferentem Körper auf ähnliche Weise wie in der Aetherweinsäure die Weinsäure mit weinsaurem Aether vorhanden ist. Ueber dies Verhalten, welches von grofsem Interesse ist, läfst sich jedoch bei der leichten Veränderlichkeit dieser Säure noch nichts Bestimmtes entscheiden.

Anwendung der Weinsäure.

202. Die Weinsäure wird in grofser Menge in der Färberei, beim Tapetendruck und zu anderen ähnlichen Zwecken verwandt, und dazu in Fabriken dargestellt, so dafs sie allgemein im Handel verbreitet ist.

$\bar{U} = C^8H^8O^{10}$

Vorkommen der Traubensäure.

203. **Traubensäure.** Die Traubensäure ist wegen ihres Vorkommens und ihrer Anwendung nur von geringem Interesse. Sie wurde, wie es scheint, zufällig bei der Darstellung der Weinsäure aus einem Weinstein aus den Vogesen gewonnen; man hat sie jedoch nachher auch in Weinsteinsorten aus vielen anderen Gegenden gefunden. Sie ist ganz so wie die Weinsäure zusammengesetzt, und verbindet sich in denselben Verhältnissen, wie diese, mit den Basen, so dafs man für jedes weinsaure Salz ein entsprechendes traubensaures besitzt; in manchen physikalischen und chemischen

Eigenschaften derselben

Eigenschaften weicht sie aber so davon ab, dafs sie nicht allein als eine eigenthümliche Säure anzusehen ist, sondern auch sehr leicht von der Weinsäure unterschieden und getrennt werden kann. Diese beiden Säuren bieten durch die grofse Anzahl von Verbindungen, welche sie eingehen, viele Gelegenheiten zur Untersuchung dieses interessanten Gegenstandes dar. Die Traubensäure ist nur in 5,7 kaltem Wasser löslich, und krystallisirt aus ihrer Auflösung leicht und in schönen farblosen Krystallen heraus; daher krystallisirt sie, wenn sie mit der Weinsäure vorkommt, bei der Darstellung derselben aus

der Auflösung zuerst heraus. Erwärmt, verliert sie 10,653 p. C. und fatescirt; stärker erwärmt, giebt sie kein Wasser mehr ab, ohne zersetzt zu werden; verbindet man sie aber mit Bleioxyd, so treibt dieses noch eben so viel Wasser aus, als beim Fatesciren fortging. Die Krystalle der Traubensäure enthalten also doppelt so viel Wasser, als die der Weinsäure, von denen sie auch durch die Form verschieden sind. Die Salze, welche die Traubensäure mit den Alkalien bildet, sind den weinsauren an Löslichkeit ähnlich. Am leichtesten unterscheidet man beide Säuren durch ihr Verhalten gegen die Kalkerde. Setzt man Weinsäure zu einer Auflösung von Kalkerde in Wasser, so erhält man erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag; Traubensäure bringt jedoch darin sogleich einen weifsen, nicht krystallinischen Niederschlag hervor. Löst man traubensauren oder weinsauren Kalk in diluirter Salzsäure auf, und setzt bis zur Sättigung der Auflösung Ammoniak hinzu, so fällt der traubensaure Kalk sogleich oder wenige Augenblicke nachher als ein weifses, undurchsichtiges, halbkrystallinisches Pulver nieder: der weinsaure Kalk setzt sich aber erst nach einiger Zeit in durchsichtigen, bestimmbaren Krystallen an die Wände der Gefäfse an.

Traubensaure Salze.

204. Dieselben Gründe, welche es wahrscheinlich machen, dafs die Weinsäure eine zweibasige Säure sei, sind auch bei der Traubensäure ganz auf dieselbe Weise vorhanden. Sie bildet Salze und Doppelsalze von ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die Weinsäure und die man auf ähnliche Weise erhält wie die weinsauren. Das saure Kalisalz, $(\dot{K}+\dot{H})\overline{\overline{U}}$, ist noch schwerlöslicher als das weinsaure; das neutrale, $2\dot{K}+\overline{\overline{U}}+4\dot{H}$, ist sehr leicht löslich und leicht in bestimmbaren Krystallen zu erhalten, sein Krystallwasser verliert es bei 100°; das saure Ammoniaksalz, $(NH^3\dot{H}+\dot{H})+\overline{\overline{U}}$, ist in 100 Th. Wasser löslich, das neutrale, $(NH^3\dot{H}+\dot{H})+\overline{\overline{U}}$ ist leicht löslich und

in schönen Krystallen zu erhalten. Das saure Natronsalz, $(\dot{Na} + \dot{H}) + \bar{U} + 2\dot{H}$, ist in 11,3 Wasser, das neutrale, $2\dot{Na} + \bar{U}$, sehr leicht löslich. Das Doppelsalz von Natron und Ammoniak, $(NH^3\dot{H} + \dot{Na})\bar{U} + 8\dot{H}$, und von Natron und Kali erhält man, letzteres jedoch nur aus einer Auflösung, worin das traubensaure Kali im Ueberschufs vorhanden ist, in grofsen und gut bestimmbaren Krystallen; beide sind leicht löslich in Wasser. Traubensaure Baryterde, $2\dot{Ba} + \bar{U} + 5\dot{H}$, Kalkerde, $2\dot{Ca} + \bar{U} + 8\dot{H}$, Strontianerde, $2\dot{Sr} + \bar{U} + 8\dot{H}$, sind sehr wenig in Wasser löslich und krystallinisch; traubensaure Magnesia, $2\dot{Mg} + \bar{U} + 10\dot{H}$, ist in 120 Th. Wasser löslich und in Krystallen zu erhalten, die an der Luft verwittern: bei 200° werden diese Salze noch nicht zersetzt und vor dieser Temperatur geben sie ihr Krystallwasser ab. Traubensaures Manganoxydul, $2\dot{Mn} + \bar{U} + 2\dot{H}$, Nickeloxyd, $2\dot{Ni} + \bar{U} + 10\dot{H}$, Kupferoxyd, $2\dot{Cu} + \bar{U} + 4\dot{H}$, Bleioxyd, $2\dot{Pb} + \bar{U}$, und Zinkoxyd erhält man krystallinisch, in Wasser sind sie sehr wenig löslich.

Destillationsprodukte der Wein- und Traubensäure.

205. Erhitzt man die Traubensäure, so bietet sie ganz dieselben Erscheinungen dar wie die Weinsäure; nur ist die Temperatur, wobei sie ähnliche Veränderungen wie diese erleidet, höher; man mufs sie, ehe sie schmilzt, bis jenseits 200° erhitzen. Sie verliert $\frac{1}{2}$ Atom, 1 Atom und zuletzt 2 Atome Wasser und bildet Säuren mit ganz ähnlichen Eigenschaften wie die erhitzte Weinsäure, die mit Wasser in Berührung sich sämmtlich in Traubensäure umändern.

Brenzweinsäure, $C^5H^6O^3$.

Darstellung derselben.

206. Brenzweinsäure. Man erhält sie am bequemsten, wenn man Weinsäure zwischen 200—300° destillirt. Die übergegangene Flüssigkeit wird noch einmal destillirt; ist sie dickflüssig wie Syrup geworden, so wechselt man die Retorte. Die Flüssigkeit, welche nachher übergeht, enthält die Brenzweinsäure; durch Abküh-

len, oder unter der Glocke der Luftpumpe, erhält man sie aus der übergegangenen Flüssigkeit krystallisirt. Die Krystalle trocknet man vermittelst Löschpapier, löst sie in Wasser, entfärbt die Lösung mit Kohle, und erhält alsdann durch Abdampfen reine Krystalle. Diese sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmelzen bei 100°, und destilliren bei 188°, werden dabei aber zum Theil zersetzt. Kalk- und Barytwasser bringen in der Auflösung derselben keine Fällung hervor; mit Kali verbindet sich die Säure nur zu einem neutralen deliquescirenden Salze und zu keinem sauren. Das brenzweinsaure Bleioxyd besteht aus $\dot{P}b + C^5H^6O^3$.

Darstellung der Brenztraubensäure, $C^6H^6O^5$.

207. Brenztraubensäure. Wenn man Weinsäure bei einer Temperatur, die 220° nicht übersteigt, rasch destillirt, und dann das Uebergegangene noch einmal destillirt, so erhält man ein Gemenge von Essigsäure und Brenztraubensäure. Setzt man zu diesen Säuren so lange kohlensaures Bleioxyd, als noch Entwickelung von Kohlensäure statt findet, so sondert sich das brenztraubensaure Bleioxyd in Körnern aus, und das essigsaure Bleioxyd bleibt in der Auflösung. Das filtrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Bleisalz wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt; die Säure, unter der Luftpumpe abgedampft, krystallisirt nicht, sie bildet einen dicken Syrup. Die an Silberoxyd gebundene Säure besteht aus $C^6H^6O^5$.

Brenztraubensaure Salze.

208. Die Brenztraubensäure bildet eine grofse Anzahl von Salzen; das Kalisalz ist zerfliefslich; das Natronsalz kann man gut krystallisirt erhalten und defswegen zur Darstellung der reinen Säure benutzen; das Baryt- und Kalksalz sind in Wasser leicht löslich; das Silbersalz, welches wenig löslich in Wasser ist, erhält man in krystallinischen Schuppen, wenn man das Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. Kocht man eine verdünnte Auflösung dieser Salze, und dampft sie alsdann ab, so erhält man sie nicht mehr krystallisirt, sondern

als

als eine gummiartige Masse, so dafs sie also dadurch in eine isomere Verbindung umgeändert worden sind.

Wie sich zu diesen Säuren eine andere verhält, welche sich bei der Destillation des Weinsteins bildet, verdient noch eine nähere Untersuchung. Man erhält sie, wenn man das Destillat filtrirt, durch Wärme bis zur Krystallisation und nachher an der Luft verdampft, in krystallinischen Körnern, die man durch Umkrystallisiren reinigt; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei ungefähr 110° und verflüchtigt sich, vorsichtig und stärker erhitzt, unverändert. Das saure Kali- und Ammoniaksalz erhält man in bestimmbaren Krystallen, so wie das Natronsalz, das Kalksalz bildet ein krystallinisches Pulver. Versetzt man das saure Kalisalz mit salpetersaurem Blei, so scheiden sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle des Bleisalzes aus, die in Wasser etwas löslich sind.

Schon früher ist erwähnt worden, welchen Aufschlufs die Weinsäure und Traubensäure über die Anordnung der einzelnen Theile der isomeren Verbindungen zu geben versprechen. Die Analyse hat gezeigt, dafs Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach denselben Verhältnissen darin enthalten und ihre wasserfreien Salze auf dieselbe Weise zusammengesetzt sind. Das weinsaure Natron-Ammoniak und Kali-Natron haben dieselbe Krystallform wie das traubensaure Ammoniak-Natron, die Bestandtheile sind also auf dieselbe Weise geordnet, das specif. Gewicht des weinsauren Ammoniak-Natron beträgt 1,58, das des traubensauren genau eben so viel, die Entfernung der einzelnen Theile ist also genau dieselbe. Nur gegen das polarisirte Licht verhalten sich beide Säuren und alle ihre Verbindungen verschieden. Die Weinsäure dreht die Polarisationsebene und um so stärker je gröfser das Atomgewicht der mit ihr verbundenen Basis ist, während die Traubensäure und ihre Verbindungen ohne Wirkung darauf sind.

Pseudoessigsäure?

209. In einer verdünnten Lösung von Weinsäure oder weinsauren Salzen bilden sich nach einiger Zeit Pilze und die Weinsäure wird zersetzt, indem sich Essigsäure bildet, besonders findet dieses mit dem gereinigten oder rohen Weinstein statt. Neütralisirt man dagegen den rohen Weinstein mit Aetzkalk und zersetzt das neutrale weinsaure Kali durch Kochen mit Gyps und überläfst den feuchten ausgewaschenen weinsauren Kalk, der viel Hefe enthält, in heifsen Sommertagen der Gährung, so bildet sich eine neue Säure, die man durch Schwefelsäure, wobei sich zugleich viel Kohlensäure entwickelt, ausscheiden, und durch Destillation abscheiden kann. Sie bildet mit den meisten Basen Salze, welche den essigsauren sehr ähnlich sind. Aus dem entwässerten Bleisalz erhält man sie durch Destillation mit Schwefelsäure als eine farblose Flüssigkeit, die wie Essig riecht, mit Wasser verdünnt aber mehr nach sauer gewordener Stärke. Diese Säure, so wie der Zersetzungsprocefs der Weinsäure verdient noch näher untersucht zu werden.

12. Milchsäure. 13. Zuckersäure. 14. Schleimsäure. 15. Brenzschleimsäure. 16. Humussäure. 17. Ulminsäure.

Diese Säuren sind, da sie sich zunächst an die Gruppe des Zuckers und der Holzfaser anschliefsen, bei diesen Substanzen abgehandelt.

18. Mekonsäure. 19. Komensäure. 20. Brenzmekonsäure.

$\overline{Me} = C^{14} H^{2} O^{11}$.

Mekonsäure. Darstellung.

210. Mekonsäure. Bei der Darstellung des Morphins scheidet sich mekonsaurer Kalk, gemengt mit schwefelsaurem, als unlösliches Pulver aus, wenn man den gehörig concentrirten wässerigen Opiumauszug, worin das Morphin mit Mekonsäure und Schwefelsäure verbunden enthalten ist, mit

Chlorcalcium versetzt. Man wäscht es zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol, vertheilt es darauf in 20 Th. kochendem Wasser, versetzt es mit 3 Th. gewöhnlicher Salzsäure, schüttelt es gut damit um und filtrirt; beim Erkalten sondert sich saurer mekonsaurer Kalk aus. Man vertheilt diesen in eben so viel kochendem Wasser wie vorher und fügt dieselbe Menge Säure hinzu; aus der erkalteten Auflösung krystallisirt alle Mekonsäure heraus. Diese löst man in $\frac{4}{5}$ der früheren Wassermenge auf, versetzt sie mit $\frac{2}{3}$ Th. Salzsäure und erhält aus der Auflösung die Mekonsäure rein, aber noch gefärbt. Durch Neutralisiren mit Kali, Umkrystallisiren des Kalisalzes und Zerlegen desselben mit Salzsäure erhält man sie farblos. Sie bildet weifse, glimmerartige Schuppen, ist in 4 Th. kochenden Wassers, in kaltem dagegen sehr wenig löslich.

Eigenschaften.

Mekonsaure Salze.

Aus den bisherigen Untersuchungen folgt, dafs sie eine dreibasige Säure sei. Das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Barytsalz, in denen 3 Atome Basis enthalten sind, lösen sich leicht; das Silbersalz, welches man erhält, wenn man mekonsaures Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd fällt, ist ein breiartiger gelber Niederschlag und besteht aus $3\dot{A}g + C^{14} H^{2} O^{11}$. Die Salze, in welchen 1 At. Wasser und 2 At. einer andern Basis enthalten, und die schwerlöslich in Wasser sind, hat man am meisten studirt. Das Kalisalz erhält man in farblosen Nadeln, wenn man die aus dem Kalksalz erhaltene unreine Mekonsäure in kaltem Wasser vertheilt und mit einer Kaliauflösung versetzt, bis eine gelblich grüne Farbe sich zeigt, das erhaltene Salz in kochendem Wasser löst und die durch Erkalten ausgeschiedene Masse prefst und durch Umkrystallisiren reinigt. Das Kalksalz scheidet sich als weifser Niederschlag aus, wenn man eine heifse concentrirte Auflösung des Kalisalzes mit Chlorcalcium versetzt. Das Baryt- und Bleioxydsalz, das Kupferoxyd- und Zinkoxydsalz erhält man durch Fällung der Salze dieser Basen mit dem Kalisalze. Versetzt man die Auf-

lösung des Kalisalzes mit etwas Salzsäure und löst das Kalksalz in heifsem Wasser, wozu man etwas Salzsäure hinzusetzt, auf, so sondern sich krystallinisch das Kali- und Kalksalz, welche 2 At. Wasser und 1 At. Basis enthalten, aus. Ammoniak und Natron verhalten sich ähnlich wie Kali gegen die Mekonsäure. Das mekonsaure Eisenoxydul ist leicht löslich im Wasser und farblos, das Eisenoxydsalz ist leicht löslich und zeichnet sich durch eine intensiv rothe Farbe aus, welche am schönsten erscheint, wenn in der Flüssigkeit etwas überschüssige Salpetersäure oder Essigsäure enthalten ist; sie verschwindet, wenn die Mekonsäure in der Auflösung zerlegt wird, z. B. durch Chlor, oder das Eisenoxyd durch desoxydirende Mittel, z. B. durch schweflichte Säure, in Eisenoxydul umgeändert wird, erscheint dann aber wieder, wenn man von Neuem eine Eisenoxydverbindung zur Auflösung hinzusetzt; durch Goldchlorid, welches die rothe Farbe des Eisenschwefelcyanids zerstört, wird sie nicht verändert. Das Morphinsalz, welches im Opium enthalten, ist sehr leicht löslich in Wasser und kann durch das Verhalten gegen Eisenoxydsalze erkannt werden. Die mekonsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden, welche 1 und 2 Atome an Basis enthalten, reagiren sauer und sind sehr schwer löslich in Wasser.

Zusammensetzung

Die krystallisirte Mekonsäure verliert bei 100° — 120° 21 p. C. Wasser, die entwässerte Säure besteht aus $3\dot{\bar{H}} + C^{14}H^{2}O^{11}$, die krystallisirte demnach aus $3\dot{\bar{H}} + C^{14}H^{2}O^{11} + 6\dot{\bar{H}}$.

$\bar{Ko} = C^{12}H^{4}O^{9}$. Komensäure.

211. **Komensäure.** Kocht man die Auflösung der krystallisirten Mekonsäure mit Salzsäure, so entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen, und man erhält beim Erkalten der Auflösung eine andere Säure, die Komensäure, in sehr wenig gefärbten, harten Krystallen, welche in 16 Th. Wassers löslich sind und, bis 100° erhitzt, kein Wasser abgeben. Wahrscheinlich ist sie eine zweibasige Säure. Sie fällt Silber- und Bleioxydsalze: das so erhaltene komensaure Silberoxyd ist krystalli-

nisch, es besteht aus $\dot{A}g + \dot{\dot{H}} + C^{12}H^{4}O^{8}$. Sättigt man die Säure vollständig mit Ammoniak und fällt dann damit ein Silbersalz, so erhält man einen gelben voluminösen Niederschlag, welcher aus $2\dot{A}g + C^{12}H^{4}O^{8}$ besteht. Die krystallisirte Säure besteht aus $2\dot{\dot{H}} + C^{12}H^{4}O^{8}$. Sie hat sich demnach aus der Mekonsäure gebildet, indem $C^{2}O^{4}$ als Kohlensäure sich ausschieden und 1 At. Wasser als $H^{2}O$ in die Constitution der Säure eingegangen ist: $3\dot{\dot{H}} + C^{14}H^{2}O^{11} = 2\dot{\dot{H}} + C^{12}H^{4}O^{8}$ und $C^{2}O^{4}$. Kocht man eine wässerige Auflösung der Mekonsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun und Komensäure bildet sich gleichfalls. Die Salzsäure wirkt bei der Zerlegung der Mekonsäure nur als Contactsubstanz, die die Zerlegung so vollkommen bewirkt, dafs das braune Nebenproduct sich nicht dabei bildete. Erhitzt man die Krystalle der Mekonsäure, so geht bei 200° reine Kohlensäure fort, wenn die Entwickelung derselben aufgehört hat, so besteht der Rückstand aus Komensäure, welche grau und krystallinisch aussieht. Löst man mekonsaures Kali in einer sehr concentrirten Kalilösung auf und erhitzt sie, so erhält man oxalsaures, kohlensaures Kali und eine rothbraune Substanz.

Brenzmekonsäure, $C^{10}H^{6}\dot{O}^{5} + \dot{\dot{H}}$.

212. Die **Brenzmekonsäure**. Unterwirft man die Komensäure oder den Rückstand der erhitzten Mekonsäure der Destillation, so entwickelt sich Kohlensäure, ein krystallinisches Sublimat bildet sich und aufserdem geht eine saure wässerige und gefärbte ölartige Flüssigkeit über. Die Krystalle lösen sich gröfstentheils leicht im Wasser auf; die schwerlöslichen, die zurückbleiben, scheinen eine besondere Säure zu sein. Durch wiederholte Sublimation erhält man die Säure rein und in bestimmbaren Krystallen. Sie schmilzt bei 120° — 125° und läfst sich unverändert sublimiren. Die Bleisalze werden dadurch gefällt, der weifse Niederschlag besteht aus $\dot{P}b + C^{10}H^{6}O^{5}$. Die krystallisirte Säure besteht aus

$\dot{H}+C^{10}H^{6}O^{6}$. Sie ist demnach aus der Komensäure entstanden, indem aus dieser, wie bei der Zersetzung der Mekonsäure, 2 Atome Kohlensäure sich ausschieden und 1 Atom des basischen Wassers in die Constitution der Säure einging: $2\dot{H}+C^{12}H^{4}O^{8}=\dot{H}+C^{10}H^{6}O^{5}$ und $C^{2}O^{4}$.

Diese aus der Mekonsäure entstandenen Säuren vereinigen sich mit dem Eisenoxyd zu rothen Verbindungen. Erwärmt man sie mit Salpetersäure, so werden sie zersetzt und man erhält Oxalsäure.

21. Chinasäure. 22. Brenzchinasäure.

Chinasäure. 213. Die Chinasäure ist durch ihr Vorkommen in der Chinarinde und dem innern Theil der Rinde der Tanne interessant, und verdient eine nähere Berücksichtigung, da sie wahrscheinlich in dem innern Theil der Rinde vieler Bäume vorkommt. In der Chinarinde ist die Chinasäure mit Kalkerde und mit zwei vegetabilischen Basen, mit Cinchonin und Chinin, verbunden; bei der Darstellung des Chinins gewinnt man den chinasauren Kalk als Nebenprodukt. Hat man nämlich die Chinarinde mit Wasser, wozu man etwas Salzsäure gesetzt hat, ausgezogen und das Chinin mit Kalkerde gefällt, so bleibt in der Auflösung chinasaurer Kalk zurück. Diese verdampft man bis zur Syrupsdicke und in der Kälte scheidet sich nach einigen Tagen die chinasaure Kalkerde als eine krystallinische Masse aus, die man mit Alkohol, worin chinasaurer Kalk unlöslich ist, auszieht und den Rückstand darauf durch Auspressen, Umkrystallisiren und vermittelst Kohle reinigt.

Darstellung. Den chinasauren Kalk zersetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, auf 6 Th. des Salzes nimmt man ungefähr 1 Th. concentrirte Schwefelsäure. Durch Zusatz von Alkohol scheidet man den schwefelsauren Kalk vollständig ab und die Flüssigkeit dampft man gelinde ein; die Chinasäure scheidet sich sehr häufig in gut bestimmbaren

Krystallen aus. Sie ist in $2\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers löslich, schmeckt stark sauer.

Eigenschaften.

Die Chinasäure verbindet sich mit den Basen zu neutralen und basischen Salzen. Das entwässerte Kalkerdesalz besteht aus $\dot{Ca}+C^{14}H^{22}O^{11}$; nach demselben Verhältnifs ist das Silbersalz, $\dot{Ag}+C^{14}H^{22}O^{11}$, zusammengesetzt und die krystallisirte Säure besteht aus $\dot{H}+C^{14}H^{22}O^{11}$; das bis 155° erhitzte krystallinische basische Kupfersalz dagegen aus $2\dot{Cu}+C^{14}H^{20}O^{10}$. Hieraus scheint zu folgen, dafs 1 Atom Chinasäure mehrere Atome Basis sättige. Das krystallisirte Kalksalz, $\dot{Ca}+C^{14}C^{22}O^{11}+10\dot{H}$, ist in 9 Th. kalten Wassers löslich, die übrigen Salze erhält man durch Sättigen der Säure mit der kaustischen oder kohlensauren Basis. Das Kali- und Ammoniaksalz krystallisiren nicht, das Baryt- und Strontiansalz erhält man leicht in Krystallen, das Bleisalz schwierig und nur aus einer concentrirten Auflösung. Das neutrale Kupfersalz ist krystallinisch, löst sich in 3 Th. kalten Wassers, aus der neutralen Lösung scheidet sich leicht ein basisches krystallinisches Salz aus, welches nur in 1200 Th. kalten Wassers löslich ist. Das Silbersalz erhält man durch Verdampfen der wässerigen Auflösung in warzenförmigen Krystallgruppen und wasserfrei. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erdarten reagiren neutral.

Salze derselben.

214. Destillirt man die krystallisirte Chinasäure mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die man mit der Hälfte Wasser verdünnt hat, so entwickeln sich dicke Dämpfe, die sich zu glänzenden goldgelben Nadeln verdichten. Durch Pressen zwischen Papier und wiederholte Sublimation erhält man sie rein. Diese Verbindung ist schwerer als Wasser, schmilzt beim Kochpunkt desselben, läfst sich unverändert verflüchtigen, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether leichter löslich. Mit Chlor giebt sie eine flüchtige in Wasser kaum lösliche Verbindung, die, mit Ammoniakgas in Berührung gebracht, grüne Krystalle bildet. Mit Alkalien

Chinoyl, $C^{1}H^{2}O$.

in Berührung zersetzt sich das Chinoyl, mit Säuren geht es keine Verbindung ein; es besteht aus $C^3 H^2 O$.

Brenzchinasäure.

215. Brenzchinasäure. Der Destillation unterworfen, zersetzt sich die Chinasäure, und ein brenzliches Oel und eine Säure gehen über, von denen letztere theils im Hals der Retorte sich krystallisirt ansetzt, theils in Wasser aufgelöst in die Vorlage übergeht. Die Krystalle löst man in dieser Flüssigkeit auf, durch Filtration trennt man sie vom Oel, und aus der Auflösung erhält man durch Verdampfen die Säure in Krystallen. Diese Säure zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dafs sie mit dem schwefelsauren Eisenoxydul einen intensiv grünen Niederschlag giebt.

Die Gerbsäuren.

23. Gallusgerbsäure. 24. Gallussäure. 25. Brenzgallussäure. 26. Melangallussäure. 27. Ellagsäure. 28. Chinagerbsäure. 29. Catechugerbsäure. 30. Catechusäure.

Allgemeine Eigenschaften der Gerbsäuren.

216. Man kann mit Bestimmtheit mehrere von einander verschiedene Gerbsäuren (Gerbstoffe) unterscheiden; ihre gemeinschaftlichen Eigenschaften sind folgende: mit Leim und Eiweifs, so wie mit der thierischen Faser und den leimgebenden Geweben, wohin die Haut gehört, verbinden sie sich, die Haut wird dadurch gegerbt; diese Verbindungen sind in Wasser unlöslich. Die Gerbsäuren schmecken nicht sauer, sondern zusammenziehend, und man bemerkt, wenn man sie z. B. auf ein durchschnittenes Blutgefäfs bringt, eine Verengerung desselben; sie sind in Wasser leicht löslich. Sie werden in den Pflanzen unter Vermittelung der organischen Kraft gebildet; sowohl beim Zutritt der Luft erleiden sie durch den Sauerstoff derselben, als auch nach der Zerstörung der Zellen mit Wasser in Berührung ohne Zutritt der Luft eine Zersetzung, und Substanzen werden gebildet, welche nach Verschiedenheit der Gerbsäure verschieden sind. Diese Substanzen sind die besten Anhalts

punkte, um die Gerbsäuren von einander zu unterscheiden; so giebt die Gallusgerbsäure Gallussäure, die Chinagerbsäure Chinaroth.

Fast alle Gerbsäuren verbinden sich mit Schwefelsäure, Salzsäure und einigen andern Säuren; diese Verbindungen sind in Alkohol und reinem Wasser leicht löslich, dagegen bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, wenn in der Flüssigkeit ein Ueberschufs der Säure vorhanden ist; sie werden daher reichlich durch überschüssige Schwefelsäure gefällt; Essigsäure, Weinsäure und mehrere andere Säuren fällen dagegen ihre Auflösung nicht.

Eisenoxydsalze werden durch sie blau, grün und grau gefärbt oder gefällt. Gallusgerbsäure, mit Essigsäure vermischt, und zu schwefelsaurem Eisenoxyd hinzugesetzt, giebt eine grüngefärbte Verbindung; sättigt man die Essigsäure mit einer Basis, so erhält man eine blaue; die Farbe dieser Verbindungen kann demnach nicht über die Natur der Säure entscheiden.

Vorkommen derselben.

Die Gerbsäuren gehören zu den verbreitetsten Substanzen des Pflanzenreichs; sie finden sich bei einigen Pflanzen in allen Theilen wie bei der Eiche, Rofskastanie u. s. w. Sie kommen in der Rinde und den Blättern der meisten Bäume vor, in der Fruchthülle verschiedener Hülsenfrüchte und Beeren, in unreifen Früchten und werden durch den zusammenziehenden Geschmack erkannt. Gewöhnlich enthält eine und dieselbe Pflanze nur eine Gerbsäure. Viele derselben sind nicht an und für sich, sondern nur wegen der Substanzen, in denen sie vorkommen, von Interesse, z. B. die Thee- und Kaffeegerbsäure, und müssen dann bei diesen abgehandelt werden.

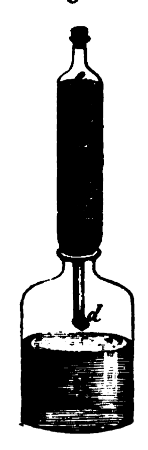
Gallusgerbsäure. $\bar{Q}t = C^{18}H^{16}O^{12}$. Vorkommen.

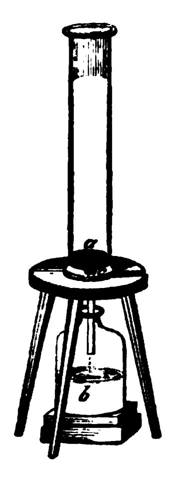
217. Gallusgerbsäure. Unter den Gerbsäuren ist die Gallusgerbsäure die merkwürdigste und wichtigste; sie wird am leichtesten aus den Galläpfeln, welche davon 35 bis 40 p. C. enthalten, dargestellt. In der Gerberei und Färberei wird aufser Galläpfeln und Eichenrinde ein Pulver, welches aus den zerkleinerten Blättern und jungen Zweigen von *Rhus coriaria* besteht, und un-

ter dem Namen *Sumach* bekannt ist, häufig angewandt: es enthält an 16 p. C. Gerbsäure, und aufserdem noch viele andere gerbsäurehaltende Substanzen. Die Gerbsäure aus den Galläpfeln ist genau untersucht; die Gerbsäure aus den übrigen Pflanzen verdient aber noch ein gründlicheres Studium.

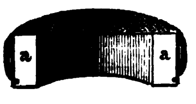
Darstellung der Gallusgerbsäure.

218. Die Darstellung der reinen Gallusgerbsäure aus den Galläpfeln beruht darauf, dafs, wenn man reine Gallusgerbsäure mit gewöhnlichem wasserhaltigen Aether übergiefst, die Gallusgerbsäure sich im Wasser desselben auflöst, in welcher Auflösung zugleich etwas Aether zurückbleibt; diese wässerige Auflösung trennt sich als eine dickflüssige Schicht von dem Aether. Wenn man daher sehr fein gestofsene Galläpfel, in deren Zellen die Auflösung der Gerbsäure, womit sie vorher gefüllt waren, eingetrocknet ist, mit wasserhaltigem Aether übergiefst, so findet derselbe Procefs statt. Um nun diese Flüssigkeit aus dem Pulver zu gewinnen, unterwirft man es der Filtration. Sehr zweckmäfsig nimmt man diese Operation in einem Scheidetrichter, oder einem ähnlichen Gefäfs *A* vor; in das untere Ende *d* steckt man etwas Baumwolle, füllt das Gefäfs bis etwas über die Hälfte mit dem Pulver, giefst dann Aether darüber, und verschliefst es lose mit einem Kork. Das Gefäfs *A* steht in einer Flasche *B*, in welche die Flüssigkeit hineintröpfelt. Am bequemsten wendet man einen Cylinder an, in welchen man unten ein Loch bohrt; in dieses Loch steckt man einen Kork *a* mit einem Rohr. Auf den Boden des Cylinders drückt man einen mit Kork *l* umfütterten Holzring *a*, welcher inwendig ein grofses rundes Loch hat und mit Leinwand überspannt wird. In den Cylinder schüttet man das Pulver, verschliefst das Rohr unten mit einem Kork, giefst das Ge-





fäfs voll mit Aether, bedeckt es mit einer Glasscheibe und läfst es so lange stehen, bis die Auflösung



der Gerbsäure statt gefunden hat, dann nimmt man den Kork aus dem Rohre unten weg; die Flüssigkeit tröpfelt alsdann allmählig in das Gefäfs *b*, indem der oberhalb der Flüssigkeit stehende Aether die untere Auflösung verdrängt. Die Flüssigkeit, welche man so erhält, besteht aus zwei Schichten, wovon die untere eine sehr concentrirte Auflösung von reiner Gallusgerbsäure und Aether in Wasser ist; man spült sie einige Male mit Aether ab, und läfst sie an einem warmen Orte, oder unter der Glocke der Luftpumpe eindampfen. Unter der Glocke der Luftpumpe bläht sich diese Auflösung stark auf, indem insbesondere Aetherdämpfe entweichen.

Eigenschaften.

219. Die Gallusgerbsäure, auf diese Weise bereitet, ist eine weifse Masse, welche man nicht krystallisirt erhalten kann; sie ist geruchlos, sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol und Aether. Eine concentrirte Auflösung derselben wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphor- und Arseniksäure gefällt, jedoch nicht von Essigsäure, Weinsteinsäure und mehreren anderen Säuren. Die Verbindung der Gallusgerbsäure mit Schwefelsäure ist in Wasser löslich, aber in einer Schwefelsäure von einer gewissen Concentration unlöslich. Sie röthet Lackmuspapier, treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, und fällt die Auflösung der meisten Metallsalze, indem sich ein gallusgerbsaures Salz und eine Verbindung der Säure des Salzes mit Gallusgerbsäure bilden; Eisenoxydulsalze trübt sie nicht, Eisenoxydsalze fällt sie dunkelblau. Legt man ein durch Kalk enthaartes Stückchen Haut in eine Auflösung von Gallusgerbsäure hinein, und läfst es eine Zeit lang damit stehen, so ent-

zieht es der Auflösung die Gerbsäure vollständig; war Gallussäure gegenwärtig, so bleibt diese zurück. Mit Salpetersäure erhitzt, wird die Gallusgerbsäure zersetzt, und es bildet sich Oxalsäure.

Zusammensetzung.

220. Die Gallusgerbsäure selbst, oder an Bleioxyd und Antimonoxyd gebunden, besteht, wenn sie bis 120° erhitzt worden ist, aus $C^{18}H^{16}O^{12}$. In diesen Salzen, welche erhalten werden, wenn man das Metallsalz zur Gallusgerbsäurelösung giefst, verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 12. Setzt man zu einer kochend heifsen Auflösung Gerbsäure hinzu und fährt mit dem Kochen eine Zeit lang fort, so besteht der gelbliche pulverige Niederschlag, welcher sich ausscheidet, aus 3Pb $+ C^{18}H^{10}O^{9}$. Wie die Ausscheidung von 3 Atomen Wasser aus der Säure zu erklären sind und ob die Gerbsäure keine Veränderung erlitten hat, müssen weitere Versuche entscheiden.

Das neutrale gallusgerbsaure Ammoniak, so wie das Kalisalz, sind schwer löslich, das Natronsalz leichter.

Bereitung der gewöhnlichen Dinte.

221. Bei den leimgebenden Geweben werde ich auf das Gerben, und beim Färben auf das gallusgerbsaure Eisenoxyd zurückkommen. In einer guten Dinte ist gallusgerbsaures Eisenoxyd, Gummi und schwefelsaure Gallusgerbsäure enthalten. Man bereitet sie, indem man auf 1½ Th. Galläpfel bester Sorte 1 Th. Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul), 2 Th. Gummi und 20 Th. Wasser nimmt. Die gestofsenen Galläpfel kocht man 3 Stunden mit 15 Th. Wasser; was an Wasser verdampft, setzt man wieder hinzu. Die Auflösung läfst man stehen, bis sich das Unaufgelöste zu Boden gesetzt hat, dann giefst man das Klare ab, und den Bodensatz schüttet man auf ein Filtrum. Zu dieser Flüssigkeit setzt man das Gummi hinzu, welches man in lauwarmem Wasser aufgelöst hat, und rührt sie um; dann löst man den Eisenvitriol auf, und setzt ihn gleichfalls hinzu. Die Flüssigkeit setzt man der Luft in offenen Gefäfsen aus, z. B. in Tonnen, aus welchen man den einen Boden weggenommen hat, und rührt sie häufig um, damit der Sauerstoff der Luft das Eisenoxydul zu Eisen-

oxyd oxydiren kann. Die Farbe der Flüssigkeit ist zuerst braun; nach und nach wird die blauschwarze Farbe vorherrschend und intensiver. Von Zeit zu Zeit untersucht man die Flüssigkeit; hat man die gewünschte Nuance erhalten, so läfst man sie ruhig stehen, und füllt sie alsdann auf Flaschen, welche man sorgfältig verkorkt, damit die Luft keinen Zutritt hat. Es ist besser, mit einer blassen Dinte zu schreiben, welche nachher auf dem Papier schwarz wird, da sie leicht aus der Feder fliefst.

Gallussäure. Darstellung.

222. Gallussäure. Um Gallussäure zu erhalten, zieht man die zerstofsenen Galläpfel so viel als möglich mit Wasser aus; die Flüssigkeit filtrirt man, und prefst zuletzt die Galläpfel aus. Der Luft ausgesetzt, bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von Schimmel, welche man von Zeit zu Zeit wegnimmt. Auf dem Boden setzt sich die Gallussäure als graues Pulver, manchmal schon krystallinisch, ab. Dieses Pulver befreit man durch Auspressen von der anhängenden Flüssigkeit, löst es in warmem Wasser auf, und digerirt es mit vegetabilischer Kohle; filtrirt giebt die Flüssigkeit farblose Krystalle von Gallussäure. Diese Methode erfordert zwar einige Monate, sie ist aber so leicht ausführbar und so sicher, und die Ausbeute so reichlich, dafs sie vor den vielen anderen angegebenen Methoden den Vorzug verdient. Aus einer Lösung in Alkohol oder Aether erhält man die Gallussäure daraus in gröfseren Krystallen, als aus der wässerigen Auflösung.

Eigenschaften.

Die Gallussäure löst sich in ungefähr 3 Theilen kochenden, und in ungefähr 100 Th. kalten Wassers auf. Die Auflösung der Gallussäure in Wasser wird beim Zutritt der Luft zersetzt, sie schimmelt, und eine braune Masse sondert sich aus. Chlorgold reducirt sie sogleich, Silbersalze nach einiger Zeit. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt, indem Oxalsäure gebildet wird. In Eisenoxydauflösungen bildet sie einen intensiv blauen Niederschlag, welcher löslicher als die gallusgerbsaure Verbindung ist. Kocht man die Auflösung des Eisensalzes, so entfärbt sie sich, indem Kohlensäure entweicht und Eisen-

oxydul sich bildet; auch das gallusgerbsaure Eisenoxyd zeigt diese Erscheinung. Die Gallussäure giebt mit der Leimauflösung keinen Niederschlag; eben so wenig fällt sie eine Auflösung der Chininsalze. Die Fällung, welche dagegen die Gerbsäure darin hervorbringt, ist so unlöslich, dafs sie das beste Reagens dafür ist. Setzt man zu Wasser, in welchem saure kohlensaure Kalkerde enthalten ist, Gallussäure hinzu, so entsteht bei Zutritt der Luft eine grünlich blaue Flüssigkeit, so dafs man auf diese Weise die geringste Menge Gallussäure noch entdecken kann.

Gallussaure Salze.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet die Gallussäure leichtlösliche, farblose Salze, welche, der Luft ausgesetzt, Sauerstoff aufnehmen und braun werden, besonders wenn ein Ueberschufs an Basis vorhanden ist. Saures gallussaures Ammoniak erhält man in Krystallen, $\bar{N}\bar{H}^3 \dot{\bar{H}} C^7 H^2 O^3 + \dot{\bar{H}} C^7 H^2 O^3 + \dot{\bar{H}}$, wenn man Gallussäure zur Hälfte mit Ammoniak sättigt und die Auflösung an der Luft verdampfen läfst; es ist sehr wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. Die Gallussäure bildet mit einer grofsen Anzahl Metalloxyden in Wasser unlösliche Verbindungen, welche man durch einen Zusatz von Gallussäure zu der Auflösung der Salze dieser Metalloxyde erhalten kann. Gallussaure Baryterde, Kalkerde und Strontianerde kann man, wenn man etwas Säure im Ueberschufs anwendet, krystallinisch erhalten. Das Bleioxydsalz, auf dieselbe Weise dargestellt, bildet ein weifses krystallinisches Pulver, $\dot{P}b + C^7 H^2 O^3 + 2\dot{\bar{H}}$; fällt man dagegen essigsaures Bleioxyd mit Gallussäure und kocht den Niederschlag mit überschüssig essigsaurem Bleioxyd, so wird er krystallinisch körnig und gelb und besteht aus $2\dot{P}b + C^7 H^2 O^3$.

Zusammensetzung.

Bis 120° erwärmt, giebt die krystallisirte Säure 9,35 p. C. Wasser ab. Diese erwärmte Säure besteht aus $C^7 H^6 O^5$.

223. Vergleicht man die Zusammensetzung von 1 Atom Gallusgerbsäure ($C^{18} H^{16} O^{12}$) mit der von 2 Atomen krystallisirter Gallussäure ($C^{14} H^{16} O^{12}$), so könnte es nicht

unwahrscheinlich erscheinen, dafs die Gerbsäure sich in Gallussäure umändert, indem 4 At. Kohlenstoff aus der Gallusgerbsäure austreten und sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure verbinden. Jedoch gelingt es nicht, eine solche Verbindung durch Versuche nachzuweisen; denn nach 8 Monaten z. B. änderte sich eine reine wässerige Auflösung von Gerbsäure kaum zur Hälfte in Gallussäure um; aufserdem bildet sich dabei auch Ellagsäure. Durch oxydirende Mittel ist man nicht im Stande, die Gallusgerbsäure in Gallussäure umzuändern; diese Umänderung findet im Gegentheil in einem Galläpfelaufgufs beim Ausschlufs der Luft statt; auch erhält man von der in einem Galläpfelauszug enthaltenen Gallusgerbsäure nur ungefähr die Hälfte an Gallussäure. Nothwendige Bedingung für die Bildung der Gallussäure ist eine gewisse Verdünnung des filtrirten Galläpfelauszugs oder die Berührung eines concentrirten Auszugs mit der ungelösten Substanz der ausgezogenen Galläpfel. Die Veränderung der Gallusgerbsäure kann man durch alle diejenigen Substanzen verhindern, welche störend auf den Gährungsprocefs wirken, also den Hefepilz tödten, z. B. Alkohol, Sublimat, Kreosot. Hiernach möchte es nicht unwahrscheinlich sein, dafs vielleicht durch Vermittelung des sich bildenden Pilzes ein Bestandtheil der Gerbsäure durch Gährung zerlegt und der andere (die Gallussäure) frei würde. Eine Gasart soll sich jedoch bei diesem Procefs nicht entwickeln. Dieselbe Zersetzung kann man hervorbringen durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf die Gallusgerbsäure. Wenn man Schwefelsäure mit der 7—8fachen Menge Wassers verdünnt oder eine gehörig verdünnte Salzsäure anwendet und einen Tag lang mit Gallusgerbsäure kocht, indem man das verdampfende Wasser wieder ersetzt, so wird die angewandte Quantität Gallusgerbsäure fast ganz in Gallussäure verwandelt. Am zweckmäfsigsten wendet man Salzsäure an, weil man diese durch Abdampfen nachher entfernen kann. Wendet man dagegen concentrirtere Säuren an, so wird fast die Hälfte der Gallusgerbsäure in eine dunkel-

gefärbte, pulverige Substanz umgeändert, die sich mit Basen verbindet. Gallussäure auf ähnliche Weise behandelt, giebt keinen solchen Körper. Durch Erwärmen mit überschüssigen Alkalien erhält man gleichfalls aus der Gallusgerbsäure Gallussäure. Hieraus würde man folgern können, dafs die Gallusgerbsäure bestände aus Gallussäure mit einem indifferenten Körper; welches dieser Stoff ist, kann man nach den Analysen noch nicht entscheiden; es kann einer der vielen Körper sein, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und letztere Elemente im Verhältnifs, wie im Wasser, enthalten.

Verhalten der Gallussäure bei erhöhter Temperatur.

224. Wenn man Gallussäure in einem Oelbade erhitzt, so bilden sich, wenn man die Temperatur bei 184° erhält, nur Kohlensäure und eine neue Säure, die Brenzgallussäure, welche sich sublimirt, und ein kaum wägbarer Rückstand bleibt zurück.

Steigert man die Temperatur rasch bis 240° und 250°, so entwickelt sich Kohlensäure und Wasser, und in der Retorte bleibt eine schwarze, glänzende, in Wasser unlösliche, geschmacklose Substanz zurück, welche in Kali löslich ist, und die man Melangallussäure genannt hat.

Erhitzt man Gallussäure mit einer Chlorcalciumauflösung, so zerlegt sie sich, indem sich Kohlensäure entwickelt und sich ein körniges krystallinisches Pulver ausscheidet.

Erhitzt man Gallusgerbsäure bis 210° oder 215°, so bildet sich Kohlensäure, Brenzgallussäure und Wasser, und Melangallussäure bleibt zurück.

Brenzgallussäure.

225. Brenzgallussäure. Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn man in einem ähnlichen Apparat wie bei der Sublimation der Benzoësäure das eingetrocknete Extract von Galläpfeln bei 184° und zuletzt etwas darüber erhitzt. Häufig erhält man sogleich ganz weifse krystallinische Blättchen; sind sie schwach gefärbt, so reinigt man sie durch Sublimation. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; in Aether und Alkohol gleichfalls.

Eigenschaften.

Sie schmeckt sehr bitter, röthet nicht das Lackmuspapier.

schmilzt

schmilzt bei 125°, fängt bei 210° an zu kochen; bei 250° zersetzt sie sich, giebt Wasser und Melangallussäure. Sie verbindet sich nicht mit den Alkalien, wird aber in Berührung mit denselben, indem sie Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, rasch verändert, indem dunkelgefärbte Verbindungen entstehen. Die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird tief blau, die von Eisenoxyd lebhaft roth gefärbt, ein Niederschlag bildet sich nicht: mit Kalkmilch entsteht eine schöne purpurrothe Farbe. Setzt man sie zu einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu, so erhält man einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher aus $\dot{P}b + C^8 H^8 O^4$ besteht; die Säure selbst, bei 100° getrocknet, besteht aus $C^8 H^8 O^4$.

Melangallussäure, $C^{12} H^6 O^3 + \dot{H}$.

226. Melangallussäure. Aus dem melangallussauren Kali, dessen Darstellung ich so eben angeführt habe, kann man die Säure durch eine stärkere Säure in schwarzen Flocken ausscheiden; sie treibt aus dem kohlensauren Natron und Kali die Kohlensäure aus.

Das melangallussaure Kali reagirt neutral; es bildet schwarze Niederschläge mit den Salzen von Bleioxyd, Magnesia, Kupferoxyd u. a. m. Das Silbersalz besteht aus $\dot{A}g + C^{12}H^6O^3$, die freie Säure dagegen aus $C^{12}H^8O^4$. Sie bildet sich demnach, indem 2 At. Gallussäure 2 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser abgeben: $2.(C^7 H^6 O^5) - C^2 O^4$ und $H^4 O^2 = C^{12} H^8 O^4$.

Ellagsäure, $C^7H^4O^4 + \dot{H}$. Darstellung.

227. Ellagsäure. Diese Säure bildet sich, wenn man einen Galläpfelaufgufs der Luft aussetzt; zieht man den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so löst sich die Gallussäure auf. Den Rückstand löst man in Kali auf; läfst man die Auflösung an der Luft verdampfen, so erhält man das Kalisalz in krystallinischen Schuppen, welche in reinem Wasser unlöslich, in kalihaltigem löslich sind. Säuren scheiden daraus die Ellagsäure als einen pulverförmigen, gelblichweifsen Körper aus. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wird sie der

Eigenschaften.

Destillation unterworfen, so sublimiren sich gelbe Krystalle, und Kohle bleibt zurück. Sie verliert, bei 120° getrocknet, 11,7 p. C. Wasser; erhitzt, besteht sie aus $C^7 H^4 O^4$. Die Säure ist vor dem Erwärmen ($= C^7 H^6 O^5$) ganz so zusammengesetzt, wie die entwässerte Gallussäure. Auch ist es einmal gelungen, sie in Gallussäure umzuändern, indem sie mit Kali verbunden wurde; unter welchen Umständen dieses statt findet, hat sich jedoch nicht näher ermitteln lassen.

Metaellagsäure, $C^7 H^4 O^4$. Darstellung.

228. Metaellagsäure. Ein Theil Gallussäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich darin auf; vorsichtig bis 140° erhitzt, wird die Flüssigkeit dunkelcarminroth und schweflichte Säure fängt an sich zu entwickeln; versetzt man die Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man einen braunrothen theils flockigen, theils krystallinischen Niederschlag, der letztere beträgt mehr als die Hälfte der angewandten Gallussäure. Bis 120° erhitzt giebt die Säure $10\frac{1}{2}$ p. C. Wasser ab und besteht dann aus $C^7 H^4 O^4$. Sie ist kaum in kochendem Wasser löslich, bildet mit Kali eine sehr leicht lösliche krystallisirende Verbindung. Ellagsäure auf ähnliche Weise mit Schwefelsäure erhitzt, verändert sich nicht.

Vorkommen der Gerbsäuren.

229. Aus den andern Substanzen, worin Gerbsäuren vorkommen, gelingt es nicht, vermittelst Aether dieselben darzustellen, wie bei der Gallusgerbsäure. Man erhält, wenn man auf dieselbe Weise verfährt, nur eine Flüssigkeit. Der Sumach, unter welchem Namen ein Pulver, das aus den zerkleinerten jungen Zweigen und Blättern von *Rhus coriaria* besteht, im Handel bekannt ist, enthält unstreitig Gallusgerbsäure; ebenso die *Valonia* (die Eichel von *Quercus aegilops*) und *Dividivi* (die Hülsen von *Caesalpinia coriaria*); denn ihr Extract gibt auf ähnliche Weise wie das der Galläpfel behandelt, Gallussäure und Brenzgallussäure. Dagegen giebt das Extract der Eichenrinde weder die eine noch die andere Säure. Der Gerbstoff derselben ist daher unstreitig von dem der Gall-

äpfel verschieden. Die angeführten Substanzen werden ihres Gerbsäuregehalts wegen in großer Menge in der Gerberei angewandt.

230. Chinagerbsäure. Sie kommt in den verschiedenen Chinarinden, und zwar zum Theil mit Chinin und Cinchonin verbunden, vor. Um sie rein zu erhalten, zieht man mit Wasser, wozu man 1 bis 2 p. C. Säure hinzusetzt, bei 60° die gepulverte Chinarinde aus, versetzt die Auflösung mit Magnesia im Ueberschuſs, löst den ausgewaschenen Niederschlag, welcher Chinin, Cinchonin, Magnesia und Chinagerbsäure enthält, in Essigsäure auf, fällt die Auflösung mit Bleiessig, und zerlegt den ausgewaschenen Niederschlag, welcher chinagerbsaures Bleioxyd ist, mit Schwefelwasserstoff. Unter der Luftpumpe abgedampft, erhält man die Säure als eine hellgelbe Masse; man kann sie nicht krystallisirt erhalten. Sie löst sich in Alkohol und Aether, und sehr leicht in Wasser; aus der Chinarinde kann man sie nicht mit Aether ausziehen.

Chinagerbsäure, Darstellung,

Der Luft ausgesetzt, absorbirt sie rasch Sauerstoff und wird nach und nach rothbraun; dampft man sie ein, so bleibt, wenn man den Rückstand in Wasser auflöst, eine rothbraune Substanz, Chinaroth, zurück, welche etwas in Wasser löslich ist. Mehrere Male abgedampft und aufgelöst, verwandelt sich die Chinagerbsäure ganz in diese Substanz, welche von Kali leicht aufgelöst wird, indem die Auflösung dunkelroth gefärbt ist. In der Chinarinde kommt dieser Körper gleichfalls vor, unstreitig durch Einwirkung der Luft auf die Chinagerbsäure, welche durch den organischen Prozeſs in der Pflanze sich bildet, hervorgebracht; es läſst sich durch Ammoniak daraus ausziehen. In ihren Verbindungen mit Basen ist die Chinagerbsäure der Gallusgerbsäure sehr ähnlich.

Eigenschaften. Chinaroth.

231. Catechugerbsäure. Das wässerige eingetrocknete Extract aus dem Holze von Acacia Catechu, welches unter dem Namen *Catechu* im Handel vorkommt, enthält zwei Säuren und eine braune Substanz, welche

Catechugerbsäure, $C^{18}H^{18}O^{8}$.

durch Zersetzung der Catechugerbsäure gebildet worden ist. Die Gerbsäure zieht man daraus mit Wasser aus, fällt sie mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure, prefst ihn zwischen Papier, löst ihn in kochendem Wasser auf und nimmt die Schwefelsäure mittelst kohlensauren Bleioxyds weg. Durch Verdampfen der Auflösung unter der Luftpumpe erhält man die Säure als eine nicht krystallisirte durchsichtige Masse. Sie besteht aus $C^{15} H^{18} O^{8}$. Mit Kali giebt sie keine in Wasser schwerlösliche Verbindungen, der Luft ausgesetzt keine Gallussäure und keine Catechusäure; Eisenoxydsalze werden graugrün durch sie gefällt.

Catechusäure, $C^{15} H^{12} O^{6}$. Darstellung.

232. Catechusäure (Tanningensäure). Wenn man die Catechugerbsäure mit kaltem Wasser so viel als möglich aus dem Catechu, am besten aus dem bengalischen, ausgezogen hat, und den Rückstand mit heifsem Wasser kocht, so löst sich die Catechusäure darin auf und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Man wäscht sie mit kaltem Wasser aus, löst sie wieder in kochendem, versetzt die Lösung mit gereinigter Thierkohle und filtrirt sie ganz heifs. Beim Erkalten derselben sondert sich die Catechusäure ganz weifs daraus ab. Man trocknet sie unter der Glocke der Luftpumpe. Läfst man eine heifse Auflösung bei erhöhter Temperatur krystallisiren, so erhält man sie in Nadeln.

Eigenschaften.

Sie bedarf zu ihrer Auflösung mehr als 1000 Th. kaltes Wasser, dagegen nur 3—4 Th. kochendes. Die heifse Auflösung erstarrt beim Erkalten; in Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether sehr wenig. Sie fällt die Leimauflösung nicht, bringt aber eine grüne Farbe mit Eisenoxydsalzen hervor; versetzt man diese Lösung mit essigsaurem Natron, so erhält man einen reichlichen violett schwarzen Niederschlag. Silberoxyd wird leicht von ihr reducirt. Die Catechusäure ($=C^{15} H^{12} O^{6}$) an Bleioxyd gebunden, giebt 1 At. Wasser ($=H^{2} O$) ab. Ihre wässerige Auflösung oxydirt sich schnell an der Luft, wobei eine neue roth-

gefärbte Säure, die Rubinsäure (an Silberoxyd gebunden = $C^{18}H^{12}O^{9}$), entsteht. Rubinsäure.

Die Catechusäure ist eine schwache Säure, sie treibt die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien nicht aus; die catechusauren Alkalien zersetzen sich in ihrer wässerigen Auflösung rasch an der Luft, indem sie zuerst roth und zuletzt schwarz werden. Aus dieser Auflösung kann man durch Essigsäure die neu gebildete Säure, Japonsäure ($C^{12}H^{10}O^{5}$), in schwarzen voluminösen Flocken ausscheiden, welche, an Basen gebunden, 1 At. Wasser abgiebt; der Luft ausgesetzt, oxydirt sich in der Wärme Rubinsäure zu Japonsäure. Japonsäure.

233. Brenzcatechusäure. Erhitzt man die Catechusäure, so schmilzt sie zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, zersetzt sich aber sogleich dabei. Setzt man das Erhitzen bis zur vollständigen Zersetzung fort, so geht hauptsächlich am Ende eine besondere Säure, Brenzcatechusäure, über, die aus der Flüssigkeit theils heraus krystallisirt, theils durch Abdampfen gewonnen wird. Durch wiederholte Sublimation erhält man sie rein; sie wird dabei nur unbedeutend zersetzt. Am bequemsten erhält man sie durch Destillation des Catechu. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, röthet das Lackmuspapier nicht, mit wässerigen Alkalien in Berührung zersetzt sie sich sehr schnell. Mit Eisenchlorid giebt sie im verdünnten Zustande eine intensiv grüne Färbung, mit essigsaurem Bleioxyd einen weifsen voluminösen Niederschlag, der bei 100° getrocknet aus $\dot{P}b + C^{6}H^{4}O$ besteht, die sublimirte Säure besteht aus $C^{6}H^{6}O^{2}$. Brenzcatechusäure, $C^{6}H^{6}O^{2}$.

234. Kinogerbsäure. Kino ist ein dem Catechu ähnliches eingetrocknetes Extract, dessen Hauptbestandtheile Gerbsäure und durch Luft veränderte Gerbsäure sind. Diese Gerbsäure wird durch Säuren gefällt, fällt Eisenoxydsalze grün, und bringt keine Fällung im weinsauren Antimonoxyd-Kali, welches durch Chinagerbsäure gefällt wird, hervor; sie verändert sich an der Luft. Gerbsäure des Kino,

der Tannen- und Fichten-rinde.

235. Wenn man die frische Rinde von Tannen und Fichten mit Wasser auszieht, so kann man mit essigsaurem Bleioxyd aus der Auflösung ein gerbsaures Bleioxyd fällen, durch dessen Zersetzung man eine farblose Gerbsäure erhält, welche der Chinagerbsäure gleicht, aber weinsaures Antimonoxyd-Kali nicht fällt. Die Auflösung dieser Gerbsäure wird durch die Luft zersetzt.

31. Bernsteinsäure.

$\overline{S} = C^4 H^4 O^3$ Bernsteinsäure.

Darstellung aus dem Bernstein.

236. Die Bernsteinsäure kommt fertig gebildet im Bernstein vor; da sie aber darin von in Wasser unlöslichen Substanzen eingehüllt ist, so kann man sie nur vermittelst Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, worin diese Substanzen theilweise löslich sind, daraus darstellen. — Aus dem Terpenthin kann man sie durch Destillation erhalten; sie setzt sich, nachdem das meiste Terpenthinöl übergegangen ist, in dem Halse der Retorte in Krystallen an. Sie wird gewöhnlich durch Destillation kleiner Stückchen Bernstein bereitet, welche bei der Verarbeitung gröfserer Stücke abfallen und im Handel vorkommen. Die Destillation nimmt man in einer geräumigen, mit Vorlage versehenen, gläsernen Retorte vor; da die Masse sehr leicht steigt, mufs man die Feuerung vorsichtig leiten. Zuerst geht eine gelbliche, wässerige Flüssigkeit über, welche Essigsäure enthält; dann destillirt eine ölartige Flüssigkeit, und zugleich setzen sich im Halse der Retorte Krystalle von Bernsteinsäure an. Fängt die ölartige Flüssigkeit an, intensiv braun und dickflüssig zu werden, so erzeugen sich keine Krystalle mehr; der Rückstand in der Retorte ist alsdann zur Auflösung in Alkohol oder fetten Oelen am tauglichsten, und wird zum Bernsteinfirnifs angewandt. Wenn man bei der Destillation zu 100 Th. Bernstein 4 bis 6 Th. Schwefelsäure hinzusetzt, welche man mit eben so viel Wasser verdünnt, so erhält man doppelt so viel Bernsteinsäure, als ohne diesen Zusatz, von 100 Th. ungefähr 6 Th. Die Kry-

stalle, welche sich im Halse angesetzt haben, löst man in der übergegangenen Flüssigkeit auf und giefst die Lösung auf ein nasses Filtrum. Das Oel bleibt darauf zurück, und die saure, wässerige Flüssigkeit geht hindurch; diese dampft man zur Krystallisation ab. Die braunen Krystalle kann man durch Auflösen, Kochen mit Holzkohle und durch Umkrystallisiren ganz weifs erhalten; am besten zerstört man das Oel, wenn man sie mit Salpetersäure kocht, welche auf die Bernsteinsäure nicht einwirkt, aber das Oel leicht oxydirt. Die Säure erhitzt man nachher so lange, bis die Salpetersäure verdampft ist.

Kocht man Talg- und Margarinsäure, Wallrath und japanisches Wachs so lange mit Salpetersäure, bis diese nicht mehr einwirkt, so erhält man beim Abkühlen und Verdampfen der salpetersauren Auflösung Krystalle von Bernsteinsäure.

Eigenschaften.

Die Bernsteinsäure ist in 3 Th. kochendem, in viel mehr kaltem Wasser, und in $1\frac{1}{3}$ Th. kochendem Alkohol, kaum in Aether löslich; sie krystallisirt in farblosen, gut bestimmbaren Krystallen.

Die Bernsteinsäure gehört zu den stärkeren Säuren und verbindet sich mit allen Basen zu Salzen, von denen ein grofser Theil gut krystallisirt ist, z. B. das Ammoniak-, Natron- und Manganoxydulsalz. Bernsteinsaure Baryterde, Strontianerde und Kalkerde sind sehr schwer löslich, das Bleioxyd-, Silberoxyd- und Eisenoxydsalz unlöslich in Wasser. Das Bleisalz besteht aus $Pb + C^4 H^4 O^3$ und das Silberoxydsalz aus $\dot{A}g + C^4 H^4 O^3$. Die Krystalle der Säure bestehen aus $C^4 H^4 O^3 + \dot{\bar{H}}$; sie schmelzen bei 180° und kochen bei 235°. Setzt man sie längere Zeit einer Temperatur von 140° aus, so geht Wasser über und es sublimiren sich krystallinische Nadeln, welche aus 2 At. Säure und 1 At. Wasser bestehen; der Rückstand in der Retorte ist unveränderte Bernsteinsäure. Die Nadeln schmelzen bei 160°, sublimiren bei 140° und kochen bei 242°, sie lösen sich weniger leicht in Wasser und Alkohol als die gewöhnliche Säure;

ihre Auflösung in Wasser giebt wieder Krystalle der gewöhnlichen Säure. Mit wasserfreier Phosphorsäure sublimirt, erhält man eine weifse krystallinische Masse, welche genau so wie die mit Basen verbundene Säure zusammengesetzt ist. Sie kocht bei 250° und schmilzt bei 145°; in Wasser aufgelöst, giebt sie die gewöhnlichen Krystalle. Sie ist weniger in Wasser, aber leichter in Alkohol als die gewöhnliche Säure löslich. Auch indem man krystallisirte Bernsteinsäure rasch destillirt und das Uebergegangene wiederholt umdestillirt, erhält man wasserfreie Säure.

Succinon.

Mit Kalkerde der Destillation unterworfen, erhält man eine geringe Menge eines ölartigen Körpers (*Succinon*), von dem es sich nicht hat ermitteln lassen, ob er sich zur Bernsteinsäure verhält wie das Carbobenzid zur Benzoësäure.

Bernsteinschwefelsäure.

237. Leitet man wasserfreie Schwefelsäure zu Bernsteinsäure, die in einem Kolben, welchen man kalt erhält, befindlich ist, so bildet sich eine zähe Masse, aus der, wenn man sogleich Wasser hinzusetzt, der gröfste Theil der Bernsteinsäure unverändert sich ausscheidet; läfst man sie aber einen Tag lang stehen, so findet dies nicht mehr statt. Die überschüssige Schwefelsäure nimmt man vorsichtig mit kohlensaurem Baryt fort und dies ist vollständig geschehen, wenn die Lösung eine Chlorbariumauflösung nicht mehr trübt. Man fällt darauf mit essigsaurem Blei und aus dem Bleisalz kann man durch Schwefelwasserstoff die Säure rein erhalten. Ihre wässerige Lösung darf man nur unter der Glocke der Luftpumpe ohne Zersetzung abdampfen. Man erhält sie dann in warzenförmigen Krystallen, die rasch aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Kali erhält man die Säure in zwei Verhältnissen verbunden, das eine Salz, wenn man sie mit kohlensaurem Kali sättigt und die syrupsdicke Lösung mit etwas Säure versetzt; bis 150° erhitzt, besteht es aus $3\dot{K}+C^8H^6S^2O^{11}$. Das andere Salz entsteht, wenn man das eben angeführte mit mehr Säure versetzt; es krystallisirt

leicht, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und reagirt sauer, bis 100° erhitzt, besteht es aus $(2\dot{K}+\dot{H}) + C^8H^6S^2O^{11}$. Das Ammoniak- und Natronsalz erhält man gleichfalls krystallinisch; das Barytsalz, welches man durch Fällung von essigsaurem Baryt mit der Säure erhält (Chlorbariumauflösung wird nicht dadurch gefällt) besteht bis 200° erhitzt, aus $3\dot{Ba}+C^8H^6S^2O^{11}$. Das Kalk-, Magnesiasalz und die meisten Salze der andern Metalloxyde sind löslich, das früher erwähnte Bleisalz, bei 100° getrocknet, besteht aus $3\dot{Pb}+C^8H^6S^2O^{11}$. Diese Säure ist von der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure dadurch verschieden, dafs 2 At. Schwefelsäure sich mit 2 At. Bernsteinsäure verbunden haben und 3 Atome Basis sättigen, während bei jenen sie sich nur mit 1 At. vereinigen. Bei dieser übrigens, wie bei jenen, haben sich 2 At. Wasser ausgeschieden.

32. Korksäure.

Korksäure. Darstellung aus Oel- und Fettarten,

238. Läfst man Salpetersäure mit Unterstützung von Wärme so lange auf Oelsäure, Olivenöl, Margarinsäure und Stearinsäure einwirken, bis diese sich vollständig gelöst haben, so krystallisirt entweder sogleich oder nachdem die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Punkt eindampft ist, beim Erkalten Korksäure heraus. Durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren im Wasser erhält man sie rein. Man erhält sie gleichfalls, wenn man geraspelten Kork mit Salpetersäure der Destillation unterwirft und den zur Honigdicke eingedampften Rückstand mit kochendem Wasser auszieht; beim Erkalten der Lösung, durch Behandlung mit Holzkohle und wiederholtes Umkrystallisiren erhält man sie rein. Auch durch eine ähnliche Behandlung der Rinden verschiedener anderer Bäume, von alten Linnen und Papier soll man sie erhalten.

aus Kork.

Eigenschaften,

Sie löst sich in 1,87 kochendem und in etwas weniger als 100 Th. kaltem Wasser, in 0,87 kochendem und in weniger als 5 Th. kaltem Alkohol, in 6 Th. kochendem

und in etwas mehr kaltem Aether; beim Erkalten der heifsen Lösung scheidet sie sich daraus pulverförmig aus. Sie schmeckt schwach sauer, röthet Lackmus, schmilzt bei 54°, ist sie aber im Wasserbade getrocknet, bei 125°, indem Wasser wegging; etwas stärker erhitzt, sublimirt sie sich in feinen Nadeln und destillirt als eine ölartige Flüssigkeit über.

Salze. Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind leicht löslich im Wasser, die beiden letztern krystallisirbar. Das Magnesiasalz ist ebenfalls leicht löslich, das Kalisalz in 9 Th. kochendem und 39 Th. kaltem Wasser, das Barytsalz ist etwas schwerer löslich. Das Silberoxyd- und Bleioxydsalz sind weifse, in Wasser unlösliche Pulver; die bis 120° erhitzte Korksäure besteht

Zusammensetzung. aus $C^8 H^{14} O^4$, mit Basen verbunden scheidet sich ein Atom Wasser aus, das Bleioxydsalz besteht aus $\dot{P}b + C^8 H^{12} O^3$, das Silberoxydsalz aus $\dot{A}g + C^8 H^{12} O^3$.

Suberon. 239. Destillirt man Korksäure mit Kalkerde, so erhält man ein Gemenge von flüchtigen Oelen; vermittelst Destillation erhält man daraus das Suberon, welches bei 186°, dem Kochpunkt desselben, übergeht. Es ist farblos, riecht stark aromatisch und wird bei — 12° noch nicht fest. Das spec. Gewicht desselben im gasförmigen Zustande beträgt 4,392. An der Luft nimmt es 3 Atome Sauerstoff auf und verwandelt sich in Korksäure. Dieselbe Umwandlung bewirkt Salpetersäure. Das Suberon besteht aus $C^8 H^{14} O$. Also auf ähnliche Weise wie der Aldehyd ($C^4 H^8 O^2$) 2 Atome Sauerstoff aufnimmt und sich in Essigsäure ($C^4 H^8 O^4$) umändert, oxydirt sich das Suberon, woraus man auf einen Kohlenwasserstoff im Suberon und in der Korksäure schliefsen kann, der aus $C^8 H^{14}$ besteht. Durch weiteres Behandeln mit Salpetersäure scheint sich die Korksäure nicht zu verändern.

Die Säuren der Oele und Fettarten.

240. In den Pflanzen und Thieren kommen eine grofse Anzahl chemischer Verbindungen vor, welche durch starke Basen so zersetzt werden, dafs sich eine Säure mit der Basis verbindet und Glycerin (Oelsüfs) sich ausscheidet. Diese Verbindungen bezeichnen wir mit dem Namen Oel- und Fettarten. Bestimmt man das Gewicht der mit der Basis verbundenen Säure und des Glycerins, so findet man, dafs bei der Zersetzung Wasser aufgenommen worden ist. Das feste Fett des Palmöls besteht aus $C^{35}H^{66}O^{4}$; mit Bleioxyd zersetzt (I, 1. p. 225.) giebt es ein Bleioxydsalz, $\dot{P}b + C^{32}H^{62}O^{3}$, und Glycerin, $C^{3}H^{8}O^{3}$. Scheidet man aus dem Bleisalz die Säure durch eine stärkere ab und läfst sie aus der alkoholischen Auflösung krystallisiren, so findet man, dafs sie aus $C^{32}H^{64}O^{4}$ besteht. Sie hat also ein Atom Wasser aufgenommen, welches man durch Erhitzen bis über 300°, wobei sie zu kochen anfängt, nicht wieder abscheiden kann. Diese Verbindungen verhalten sich demnach den Aetherarten analog, z. B. dem Essigäther, $C^{8}H^{16}O^{4}$, welcher, mit Kali zersetzt, essigsaures Kali, $\dot{K} + C^{4}H^{6}O^{3}$ und Alkohol, $C^{4}H^{12}O^{2}$, giebt, und aus dem essigsauren Kali wird durch stärkere Säuren die Essigsäure ausgeschieden, indem sie 1 Atom Wasser aufnimmt. Künstlich hat man noch keine solche Glycerinverbindung direct darstellen können. Auch keine der in diesen Fettarten vorkommenden Säuren hat man auf eine andere Art, als aus ihnen, gewinnen können, und kommen die Säuren frei vor, so sind sie durch die Zersetzung einer Oel- oder Fettart entstanden. Ferner kommen keine Glycerinverbindungen anderer Säuren, z. B. der Weinsteinsäure, in den Pflanzen und Thieren vor.

Fast nie kommt eine Oel- und Fettart allein vor, gewöhnlich mehrere zusammen. Durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether kann man sie von einander trennen. So gelingt es aus dem Hammeltalg, wenn man ihn in viel Aether auflöst, durch Herauskrystallisiren ein Fett (Stearine) zu erhalten, welches bei 60° schmilzt. Durch Auflösen in Alkohol erhält man ein Fett aus der Butter, welches bei 49° schmilzt (Margarine), aus dem Cocusöl und Palmöl gleichfalls ein festes Fett. Das Fett der Röhrenknochen ist bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig und Baumölsorten giebt es, die bei —20° noch nicht fest werden. Gelingt es, eine Oel- oder Fettart rein zu erhalten, wie Margarine oder Stearine, so erhält man bei ihrer Zerlegung durch starke Basen nur eine Säure. Stearine giebt Stearinsäure, welche bei 72° schmilzt, und Margarine Margarinsäure, die bei 60° schmilzt. Gelingt es bei den Fettarten selbst nicht, eine von der andern zu trennen, so kann man doch häufig die Säuren von einander scheiden und in vielen Fällen kann man nur aus der Säure auf die Anwesenheit eines besondern Fettes schliefsen. Bei der Verseifung der Butter erhält man drei verschiedene flüchtige Säuren, die Buttersäure, Caprin- und Capronsäure, die man wegen ihrer Flüchtigkeit und wegen ihres Verhaltens zu den Basen leicht darstellen und trennen kann. Es gelingt aber nicht, die ihnen entsprechenden Fettarten, deren Menge in der Butter nur ohngefähr 2 p. C. beträgt, rein darzustellen. So erhält man aus dem Hammeltalg Hircinsäure und aus dem Delphinöl Delphinsäure; die ihnen entsprechenden Fette hat man noch nicht isolirt.

Auch durch ihr Verhalten gegen Luft, gegen salpetrichte Säure und durch Destillation kann man die Oel- und Fettarten erkennen und unterscheiden. Das Leinöl, Mohnöl, Hanföl und mehrere andere Oele zersetzen sich an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und einen Körper bilden, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist (Firnifs). Durch Basen zerlegt, geben sie eine Säure, welche dieselbe

Eigenschaften besitzt. Baumöl, das Oel des Schweinefetts und mehrere andere Oele, die sich nicht an der Luft verdicken, ändern sich durch salpetrichte Salpetersäure in ein festes Fett um, eine Veränderung, welche die eintrocknenden Oele nicht dadurch erleiden. Die Säuren, welche diese Oelarten geben, werden durch die salpetrichte Säure wie die Oele verändert. Viele dieser Oele ändern sich allmählig in ein festes Fett um, das Baumöl z. B. und das flüssige Menschenfett. Die Oelsäuren geben unter andern Destillationsproducten Fettsäure. Anwesenheit von unzersetztem Fette kann man bei den Säuren dadurch entdecken, dafs sich bei der Destillation derselben ein riechender Körper (*Acroleïn*) bildet, der wahrscheinlich von zersetztem Glycerin herrührt.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die fettigen Säuren werden neue ihnen ähnliche Säuren gebildet. Durch Oxydation vermittelst Salpetersäure entstehen zuletzt Säuren, die auch auf anderm Wege gebildet werden (s. oben Bernsteinsäure, Korksäure p. 183. 185).

Nur eine Substanz, Wallrath, vielleicht auch das Delphinöl, welche durch ihre übrigen Charactere zu den Fett- und Oelarten gehören, geben durch Verseifen zwar eine fettige Säure, aber nicht Glycerin, sondern Aethal, zersetzen sich aufserdem den übrigen Fettarten analog. Bei der Verseifung des Wallraths soll sich Aethalsäure bilden.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Säure des Palmöls, $C^{32}H^{64}O^{4}$, und die der Säure des Cocusöls, $C^{16}H^{32}O^{4}$, mit der der Essigsäure, $C^{4}H^{8}O^{4}$, Ameisensäure, $C^{2}H^{4}O^{4}$ und Baldriansäure, $C^{10}H^{20}O^{4}$, die den fettigen Säuren in ihren Eigenschaften schon nahe steht, so scheint es im hohen Grade wahrscheinlich, dafs diese Säuren aus einem dem Aetherin isomeren Kohlenwasserstoff und Sauerstoff bestehen, und ist der Wallrath in der That äthalsaurer Wallrathäther, so würde er ganz analog dem Essigäther zusammengesetzt sein. In den

meisten dieser Säuren sind 4 Atome Sauerstoff enthalten und, mit Basen verbunden, scheidet sich 1 Atom Wasser aus, welches die Säuren selbst bei einer hohen Temperatur nicht abgeben, so dafs für diese Säure dieselbe Betrachtungsweise gelten würde wie für die Essigsäure (s. I, 2. §. 11. p. 11).

Es ist sehr schwer, aus den bisherigen Untersuchungen die Zusammensetzung dieser Säuren anzugeben. Die Resultate derselben geben ein sehr zusammengesetztes Verhältnifs, welches theils von der Schwierigkeit, sie rein darzustellen, theils von dem Verfahren bei der Analyse herrühren mag. Keine dieser Säuren und keine ihrer Verbindungen, etwa eine Aetherart ausgenommen, kann man in bestimmbaren Krystallen erhalten, oder durch Destillation reinigen. Bei den meisten Angaben ist das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 76,4 angenommen, obgleich es sehr nahe 75 ist, wornach der Kohlenstoffgehalt um ungefähr 1 p. C. kleiner, der Sauerstoffgehalt um eben so viel gröfser in Rechnung gebracht werden mufs. Aufserdem sind die meisten Untersuchungen der Fette und fettigen Säuren durch Verbrennen von Kupferoxyd ohne Anwendung eines Stromes von Sauerstoffgas angestellt; bei diesen Substanzen kann man auf diese Weise nie sicher sein, dafs der Kohlenstoff vollständig verbrannt ist. Die Analysen derselben können daher auch von dieser Seite mit einem Fehler behaftet sein. Ueber ihre atomistische Zusammensetzung, welche bei einer Differenz von 1 p. C. Kohlenstoff und $\frac{1}{4}$ p. C. Wasserstoff sehr verschieden sein kann, läfst sich noch jetzt nicht entscheiden, besonders da man durch einfache Zersetzungen, welche sie erleiden und durch ihre Bildung nicht darauf geführt wird; nur etwa bei der Aethalsäure ist man begünstigt. So mag es sehr wahrscheinlich sein, dafs die fettigen Säuren, welche durch Behandlung der Margarinsäure mit Schwefelsäure entstehen, sich dadurch bilden, dafs diese Säure Wasser aufnimmt. So mag die Stearinsäure die eine zweibasige Säure ist, dadurch gebildet werden

dafs zwei Säuren sich mit einander verbinden und 1 Atom Wasser sich ausscheidet, wie es bei solchen Doppelsäuren der Fall ist. So mögen die festen Säuren, die aus den flüssigen vermittelst salpetrichter Säure oder nach längerer Zeit entstehen, mit diesen isomer sein. Mit Bestimmtheit läfst sich jetzt darüber noch nichts entscheiden.

Da die fettigen Säuren in so naher Beziehung zu den Fetten und Oelarten stehen, und bei diesen das Vorkommen in Pflanzen und Thieren der wichtigste Gesichtspunkt ist, da die Darstellung und Verwendung derselben sowohl zum Brennen, als zur Seife und andern Zwecken von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkt aus abgehandelt werden müssen, so ist es am zweckmäfsigsten, diese Gegenstände zusammen in einer besonderen Abtheilung im dritten Bande abzuhandeln.

Weniger wichtige Säuren.

33. Boletsäure. 34. Schwammsäure. 35. Lactucasäure. 36. Kramersäure. 37. Aesculinsäure. 38. Caïncasäure. 39. Mechloinsäure. 40. Coccogninsäure. 41. Chelidonsäure.

Boletsäure.

241. Die Boletsäure kommt mit Kali verbunden im *Boletus pseudoigniarius* vor. Der ausgeprefste Saft desselben wird ausgekocht, der trockene Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, und das boletsaure Kali, welches ungelöst zurückbleibt, in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Das filtrirte boletsaure Bleioxyd wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt; aus der filtrirten Auflösung sondert sich beim Abdampfen die Boletsäure aus, welche nur in 120 Th. Wasser löslich ist. Erhitzt, sublimirt sich die Boletsäure gröfstentheils unzersetzt. Nach den bis jetzt beobachteten Eigenschaften derselben scheint sie Fumarsäure zu sein.

Schwammsäure.

242. Die **Schwammsäure** kommt theils frei, theils mit Kali verbunden in dem gröfsten Theile der Schwämme vor; das saure schwammsaure Ammoniak krystallisirt. In vielen ihrer Eigenschaften gleicht sie der Aepfelsäure.

Lactucasäure.

243. Die **Lactucasäure** kommt in *Lactuca virosa* vor; man kann sie in Krystallen erhalten, welche denen der Oxalsäure gleichen. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen braunen, mit Eisenoxydulsalzen einen grünen Niederschlag, und mit der Magnesia eine in Wasser wenig lösliche Verbindung.

Kramersäure.

244. Die **Kramersäure** kommt in dem Extract der Ratanhiawurzel (*Krameria triandra*) vor. Sie entzieht der schwefelsauren Baryterde die Baryterde, bildet mit mehreren Basen krystallisirende Salze, und kann in Krystallen erhalten werden.

Aesculinsäure.

245. Die **Aesculinsäure**, welche sich bildet, wenn man eine Substanz (*Saponin* genannt), die man aus der ägpyptischen Seifenwurzel und der Rofskastanie darstellt und die ich späterhin erwähnen werde, mit starken Säuren oder Basen behandelt, ist kaum in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich und unlöslich in Aether.

Caïncasäure.

246. Die **Caïncasäure** kommt in der Caïncawurzel vor. Man kann sie in Nadeln erhalten; erhitzt, zersetzt sie sich, Alkohol löst sie leicht auf, in Wasser ist sie fast und in Aether ganz unlöslich. In Salzsäure löst sie sich leicht auf und wird dadurch in eine Gallerte umgeändert, welche geschmacklos und in Wasser unlöslich ist. Die Aesculinsäure ist in der Zusammensetzung von der Caïncasäure durchaus verschieden.

Mechloinsäure.

247. Die **Mechloinsäure** erhält man, wenn man vom Meconin, einem Bestandtheile des Opiums, unter Erwärmen Chlor absorbiren läfst. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, in kochendem löslich, und krystallisirt in Nadeln; sie besteht aus $C^{14}H^{14}O^{10}$.

Coccogninsäure.

248. **Coccogninsäure** erhält man, wenn man den alkoholischen Auszug der Saamen von *Daphne Gnidium* mit

mit Wasser versetzt und die filtrirte Flüssigkeit eindampft, in farblosen Krystallen.

Chelidonsäure.

249. Chelidonsäure wird aus dem Schöllkraut (*Chelidonium majus*) mit Wasser, worin etwas kohlensaures Natron gelöst ist, ausgezogen. Ihre Schwerlöslichkeit in Wasser — sie ist in 26 Th. kochenden und ungefähr 150 Th. kalten Wassers löslich — und ihre Eigenschaft, dem salpetersauren Bleioxyd das Bleioxyd zu entziehen, womit sie eine unlösliche Verbindung bildet, benutzt man zu ihrer Darstellung. Man erhält sie in farblosen Krystallen, welche bei einer erhöhten Temperatur zersetzt werden. Das Kali- und Natronsalz erhält man in Krystallen, das Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia-, Kupfer- und Zinksalz, die wenig in Wasser löslich sind, erhält man krystallinisch.

42. Benzoësäure.

$\overline{Bz} = C^{14}H^{10}O^{3}$.

Benzoësäure.

250. Was von der Benzoësäure in wissenschaftlicher Hinsicht, besonders in ihrer Beziehung zu den Benzinverbindungen von Wichtigkeit war, ist schon früher (I, 1. p. 156.) erwähnt worden. Hier ist noch ihr Vorkommen und besonders ihre Darstellung zu erwähnen.

Vorkommen.

Sie kommt im Benzoëharze (woher sie den Namen hat) fertig gebildet vor und wird daraus gewonnen.

Darstellung.

Da darin die Säure von dem Harze eingehüllt wird, und das gepulverte Harz beim Digeriren sehr leicht schmilzt, so reibt man 16 Th. Harz mit $3\frac{1}{2}$ Th. kohlensaurem Natron und etwas Wasser zu einem dünnen Brei zusammen, welchen man mehrere Stunden unter beständigem Umrühren mit der Vorsicht digeriren läfst, dafs das Harz nicht zusammen schmilzt. Das benzoësaure Natron zerlegt man mit Schwefelsäure. Nach einer anderen Methode löst man das Benzoëharz in 3 Th. Alkohol von 75 p. C. auf, und sättigt die Auflösung, unter fortdauerndem Umrühren, mit kohlensaurem Natron, welches man in 8 Th. Wassers aufgelöst hat, und wozu man nachher 2 Th. Wein-

geist hinzusetzt. Den Weingeist destillirt man ab, und giefst die Auflösung des benzoësauren Natrons vom ausgeschiedenen Harze ab; aus dieser fällt man die Benzoësäure durch Schwefelsäure. Nach der ersten Methode erhält man 12 p. C. Benzoësäure vom Harze, nach der zweiten 18 p. C. Für pharmaceutische Zwecke stellt man sie aus dem Benzoëharz durch Sublimation dar, und zwar am bequemsten, indem man in einen flachen eisernen Topf von etwa 9 Zoll Durchmesser und 2 Zoll Höhe ungefähr 1 Pfund gröblich gestofsenes Benzoëharz schüttet. Den Topf bedeckt man mit einem Blatt lockeren Löschpapiers, das man über die Ränder des Topfes mit Kleister festklebt und darüber stellt man einen Hut von dickem Packpapier, den man mit einer Schnur an die Wände des Topfes fest bindet. Den Topf stellt man auf eine mit Sand bestreute eiserne Platte, die man durch ein gelindes Kohlenfeuer 3—4 Stunden lang erhitzt. Nachdem der Apparat erkaltet ist, dreht man ihn um. Das stinkende Oel, was sich bei der Sublimation entwickelt, hat sich beim Durchgange des Benzoësäuredampfs durchs Papier darin fast ganz abgesetzt und in dem Hut ist die Benzoësäure fast blendend weifs und riecht stark und angenehm nach Benzoë. Man erhält auf diese Weise etwa 4 p. C. Benzoësäure vom angewandten Harz. Auch kann man sie erhalten, wenn man Urinsäure (Hippursäure) mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. eine Zeitlang kocht.

für pharmaceutische Zwecke.

Eigenschaften.

Die Benzoësäure ist eine so schwache Säure, dafs aus einer wässerigen Auflösung von benzoësaurem Ammoniak dieses zum Theil entweicht und sich saures benzoësaures Ammoniak ausscheidet, welches, wenn es erhitzt wird, das Ammoniak vollständig abgiebt, indem Benzoësäure sublimirt. Das Kali- und Silbersalz sind schon früher erwähnt (I, 1. p. 157). Das Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalz sind leicht löslich; das Baryt-, Strontian- und Kalksalz erhält man krystallinisch, wenn man sie durch Fällung von kochenden Auflösungen dar-

Salze.

stellt, das Kalksalz ist am leichtesten unter diesen löslich (in 20 Th. kaltem Wasser). Das Bleioxydsalz ist sehr schwer löslich und krystallinisch, $\dot{Pb} + C^{14}H^{10}O^{3} + 2\dot{H}$, bis 100° erhitzt bleibt noch 1 Atom Wasser zurück. Versetzt man eine kochende Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd mit Benzoësäure, so fällt zuerst eine basische Verbindung, $2\dot{Pb} + C^{14}H^{10}O^{3}$, nieder.

Geniefst man Benzoësäure, so findet man nach einiger Zeit sie als Hippursäure im Harn wieder. Man soll ohne Gefahr in 24 Stunden 1 Drachme nehmen können.

43. Pikrinsalpetersäure.

Pikrinsalpetersäure, (Kohlenstickstoffsäure.)

251. Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung kochender Salpetersäure auf Indigo, Seide, Aloë, Salicin, Populin, Styracin, auf das Oel des Steinkohlentheers, welches bei 160° und etwas darüber siedet, und auf mehrere andere Substanzen. Da diese in ihrer Zusammensetzung zu einander in gar keinem Zusammenhange stehen, so ist die Pikrinsalpetersäure für diese, so wie die Oxalsäure für andere Körper ein Endprodukt der Einwirkung der Salpetersäure. Am reinsten erhält man sie aus dem Salicin, weil sich dabei blos die Säure und kein anderes Nebenprodukt bildet, am wohlfeilsten aus dem Steinkohlentheer. Sie ist in kaltem Wasser nur wenig, in kochendem mehr löslich; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Man erhält sie aus diesen Lösungen in glänzenden gelben Krystallen. Sie schmeckt intensiv bitter. Erwärmt schmilzt sie und sublimirt sich unverändert; rasch in der Luft erhitzt, entzündet sie sich. Durch Chlor und Jod wird sie nicht verändert; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich auf, und wird unverändert durch Wasser daraus gefällt.

Darstellung.

Eigenschaften

Zusammensetzung und Salze.

252. Die krystallisirte Säure besteht aus $C^{12}H^{6}N^{6}O^{15}$. Erhitzt giebt sie kein Wasser ab, verbindet man sie mit Basen, ein Atom. Das Ammoniak-, Kali- und

Natronsalz sind wasserfrei; das Kalisalz ist nur in 260 Th., das Natronsalz in 20 Th. kaltem Wasser löslich. Das Baryt-, Kalk-, Strontian- und Magnesiasalz enthalten 5 Atome Krystallwasser, sie sind, so wie die meisten anderen Metalloxydsalze, leicht löslich; das Bleioxyd und Quecksilberoxydulsalz sind fast unlöslich. Rasch erhitzt explodiren die Salze mit alkalischer und erdiger Basis fast so heftig wie das knallsaure Silberoxyd; das Silbersalz dagegen brennt nur ab wie Schiefspulver.

Mit Braunstein und Schwefelsäure zersetzt sich die Pikrinsalpetersäure, wobei salpetrichte Säure sich entwickelt; auf dieselbe Weise beim Erhitzen mit Kupferoxyd. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie den Säuren, in welchen ein Kohlenwasserstoff mit einer unorganischen Säure verbunden ist, analog zusammengesetzt sei. In diesem Fall würde die krystallisirte Säure aus $\dot{H}\ddot{N}$ und $C^{12}H^4N^4O^8$ bestehen und diese letztere Verbindung würde sich gebildet haben, indem 2 At. Salpetersäure sich mit einem Kohlenwasserstoff, der aus $C^{12}H^8$ besteht, verbunden und 2 At. Wasser sich ausgeschieden haben.

Allgemeine Bemerkungen über die zusammengesetzten Säuren.

254. Wie man die Säuren mit zusammengesetztem Radical anzusehen hat, ist bei der Essigsäure und verschiedenen andern weitläufig angeführt. Auch bieten diese Säuren nicht viel Mannigfaltigkeit dar, da fast alle aus der Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit 4 At. Sauerstoff entstanden sind und 1 At. Wasser sich aus dieser Verbindung ausgeschieden hat. Ungewifs könnte man darüber sein, ob die Säure, wenn man sie aus einem Salze ausgeschieden hat, als eine Verbindung von der Säure, wie sie im Salze enthalten war, mit Wasser anzusehen ist, oder ob das ausgetretene Atom Wasser

wieder in die Verbindung eingegangen ist. Das Verhalten der zusammengesetzten Säuren führt darauf, dafs das erstere der Fall sei; doch kann auch bei den schwächeren Säuren das letztere statt finden, denn es ist in der That auffallend, dafs bei einer hohen Temperatur die Verwandtschaft des Ammoniaks zu diesen Säuren viel schwächer ist, als die des Wassers, wie z. B. bei der Benzoësäure. Auch die zusammengesetzten Säuren, in welchen eine Säure mit einem indifferenten Körper verbunden ist, bieten in Bezug auf die Theorie ihrer Zusammensetzung keine Schwierigkeiten dar, wie z. B. die Benzinschwefelsäure, die sauren Aetherarten und andere Verbindungen dieser Art; sie sind gewissen sauren Salzen ganz analog zusammengesetzt, z. B. dem sauren schwefelsauren Kali, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$, in welchem schwefelsaures Wasser mit schwefelsaurem Kali verbunden ist und welches, mit vielen Basen versetzt, das Wasser abgiebt und dafür ein Atom der Basis aufnimmt. Die gröfsten Schwierigkeiten bieten verschiedene zusammengesetzte Säuren dar, die im Pflanzenreiche vorkommen, weil man durch Synthese nicht auf ihre Zusammensetzung schliefsen kann und weil sie sich eben so wie die durch Synthese vermittelst unorganischer Säuren gebildeten Verbindungen, nicht in die Säuren, durch deren Verbindung sie entstanden sind, sich zerlegen lassen. Diese Säuren haben aufserdem das Eigenthümliche, dafs entweder jede der verbundenen oder mehrere ihre Sättigungscapacität beibehalten, ein Atom der zusammengesetzten Säure also mehrere Atome Basis sättigt. Von dem Verhalten derselben kann man sich die klarste Vorstellung machen, wenn man von den Basen ausgeht, welche sich mit mehreren Atomen Säure zu neutralen Salzen verbinden, vom Eisenoxyd, Chromoxyd, der Thonerde und verschiedenen andern Basen, von denen bei der Entwickelung der Lehre von den bestimmten Proportionen bewiesen wurde, dafs sie — um sich eines analogen Ausdrucks zu bedienen — mehrsäurig seien. Bei den Salzen hängt von der Anzahl der Atome Sauer-

stoff der Basis die Anzahl der Atome Säure ab, welche sich mit ihr verbindet. Im Eisenoxyd und andern Oxyden der Art sind 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff verbunden und daher sättigt 1 At. Eisenoxyd, 3 At. Schwefelsäure oder einer andern Säure. Die Benzoëschwefelsäure besteht aus 1 At. Benzoësäure, womit sich 2 At. Schwefelsäure verbunden haben, 1 At. derselben sättigt 2 At. Basis; eben so verhält sich die Essigschwefelsäure. Verbindet sich die Benzoë- oder Zimmtsäure mit 1 At. Salpetersäure, so sättigt 1 At. der neuen Säure 1 At. Basis; die Benzoësäure verliert in diesen Verbindungen ihre sauren Eigenschaften. Es ist zu bedauern, dafs die Bernsteinschwefelsäure keine so ausgezeichneten Salze wie die Benzoëschwefelsäure liefert; aus dem, was man von diesen kennt, scheint zu folgen, dafs, wenn eine starke Säure, wie Bernsteinsäure, sich zu einer zusammengesetzten Säure verbindet, sie ihre sauren Eigenschaften beibehält. Von der Weinsäure, Citronensäure und mehreren andern ist es als höchst wahrscheinlich angeführt worden, dafs sie zusammengesetzte Säuren seien und also aus diesem Grunde mehrere Atome Basis sättigen und dafs die Weinsäure als aus 2 At. Oxalsäure und 1 At. Essigsäure zusammengesetzt betrachtet werden könne, und da bei dieser Annahme 1 At. Weinsäure 2 At. Basis sättigt, so würde in dieser zusammengesetzten Säure, die Essigsäure, wie bei der Essigschwefelsäure und wie die Benzoësäure bei der Benzoëschwefelsäure, ihre sauren Eigenschaften verloren haben. Mit derselben Sicherheit kann man nicht über die Natur der Citronensäure entscheiden, obgleich es nicht an Untersuchungen darüber gefehlt hat, da das Verhalten des Natronsalzes bei einer erhöhten Temperatur zuerst die Annahme mehrbasiger Säuren nöthig machte. Doch darf man hoffen, dafs, bei dem Eifer, womit dieser Gegenstand jetzt studirt wird, das Studium der Salze dieser Säuren und neue Methoden der Zerlegung diesen Gegenstand bald aufklären werden.

Bei den zusammengesetzten Säuren ist das Austreten von Wasser für die atomistische Constitution derselben von besonderem Interesse. Dieses geschieht bei der Benzoëschwefelsäure offenbar so, dafs da, wo die Schwefelsäure sich an den Kohlenwasserstoff der Benzoësäure anlegt, 2 Atome Wasserstoff aus dem Kohlenwasserstoff und 1 At. Sauerstoff aus der Schwefelsäure als Wasser austreten, und die Lage der übrigen Atome der Säure dieselbe bleibt wie vorher. Wird eine solche Verbindung wieder in die Säuren, aus denen sie entstanden ist, zerlegt, so wird auch im Verhältnifs wie eine Säure abgetrennt wird, ein Atom Wasser in die Constitution derselben wieder aufgenommen und dieses scheint besonders auf eine ausgezeichnete Weise bei der Mekonsäure der Fall zu sein.

254. Diejenigen Säuren, deren Radical Stickstoff und Kohlenstoff ist, habe ich schon bei dem Cyan abgehandelt, die zusammengesetzten Säuren, in denen der indifferente Körper ein Amid oder amidähnlicher Körper ist, bei den Amiden; andere stickstoffhaltige Säuren werde ich mit den Substanzen abhandeln, die mit denselben in naher Beziehung stehen; bei der Harnsäure z. B., dem Indigo und andern Körpern, die so mannigfaltige Produkte liefern, dafs sie in besonderen Capiteln abgehandelt werden müssen, werde ich mehrere anzuführen haben; das Studium derselben gewinnt dadurch an Interesse und wird erleichtert.

II. Säuren, welche statt Sauerstoff Schwefel oder andere Substanzen enthalten.

Schwefelarsenik und Schwefelnatrium.

255. Beim Arsenik werde ich zwei Verbindungen desselben mit dem Sauerstoff, die arsenichte Säure und die Arseniksäure, anführen, in denen der Sauerstoff bei gleicher Menge Arsenik sich wie 3 : 5 verhält. Die Arseniksäure ist eine starke Säure, und verbindet sich mit den Basen zu sauren, neutralen und basischen Salzen; die basisch arseniksauren Salze sind so zusammengesetzt, dafs der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 3: 5 sich verhält. Diesen beiden Säuren entsprechen zwei Schwefelungsstufen, welche man erhält, wenn man die Säuren mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und in denen folglich das Verhältnifs des Schwefels wie das des Sauerstoffs in den Säuren ist. Uebergiefst man die höchste Schwefelungsstufe, welche man am bequemsten durch Zusammenschmelzen von der nöthigen Menge Schwefel mit Auripigment erhält, unter welchem Namen die Schwefelungsstufe, die der arsenichten Säure entspricht, im Handel vorkommt, mit einer Auflösung von Schwefelnatrium, so wird sie aufgelöst, und aus der Auflösung erhält man durch Abdampfen grofse und schöne Krystalle, welche aus Schwefelarsenik und Schwefelnatrium bestehen, und die man als ein Salz anzusehen berechtigt ist, in welchem weder die Säure, noch die Basis Sauerstoff enthält, dessen Stelle aber durch Schwefel vertreten wird. Der Schwefel der Basis, des Schwefelnatriums nämlich, verhält sich zum Schwefel der Säure, also zu dem des Schwefelarseniks, wie 3 : 5. Setzt man zu der Auflösung dieser Krystalle eine Auflösung eines Sauerstoffsalzes hinzu, so verbindet sich die Säure und

der Sauerstoff der Basis dieses Salzes mit dem Natrium, und der Schwefel des Schwefelnatriums mit dem Metall zu einem Schwefelmetall, welches mit Schwefelarsenik verbunden zu Boden fällt, da mit wenigen Ausnahmen diese Schwefelsalze in Wasser unlöslich sind. Eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd wird z. B. mit der Auflösung dieser Krystalle salpetersaures Natron und eine Verbindung von Schwefelarsenik und Schwefelblei geben.

Schwefelsalze.

256. Man kann auf diese Weise eine grofse Anzahl von Verbindungen darstellen, in denen Schwefelarsenik die Säure, und ein anderes Schwefelmetall die Basis ist; sie sind, wie aus den angeführten Beispielen folgt, nach denselben Gesetzen zusammengesetzt, wie die Sauerstoffverbindungen. Auf ähnliche Weise, wie das Schwefelarsenik, verhält sich als Säure Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelwolfram, Schwefelmolybdän und viele andere Schwefelmetalle, deren Metalle, mit der gröfsten Menge Sauerstoff verbunden, Säuren bilden; dagegen wie das Schwefelnatrium, also als Basis, verhalten sich alle Schwefelmetalle, deren Metalle, mit Sauerstoff verbunden, Basen bilden. Diese Verbindung zweier Schwefelmetalle nennt man mit Recht Salze, so dafs man Sauerstoffsalze und S c h w e f e l s a l z e als besondere Klassen von Salzen aufstellen kann. Auf diese Schwefelverbindungen werde ich bei den Metallen, deren Schwefelverbindungen Säuren sind, weitläufiger wieder zurückkommen.

Fluor-, Cyan-, Chlor-, Brom-, Jodsalze.

257. So wie auf diese Weise zwei Schwefelverbindungen sich vereinigen, so verbinden sich gleichfalls Fluorverbindungen mit einander; Fluorkiesel z. B. verbindet sich mit Fluorkalium. Auf dieselbe Weise verhalten sich Cyan-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen gegen einander; es ist jedoch die Verwandtschaft der Jodverbindungen zu einander nur sehr schwach, und schon geringer, als die zweier Sauerstoffsalze, welche ein Doppelsalz bilden.

258. Zu den ausgezeichnetsten Verbindungen dieser Art gehören die des Wasserstoffs. Auch Fluor verbindet

sich mit Kiesel und Bor zu solchen Säuren. Verbindungen dieser Art kommen auch bei den Metalloïden vor, so verhält sich z. B. Chlorschwefel gegen Chlorantimon wie eine Säure; sie sind jedoch so wenig zahlreich und ausgezeichnet, dafs dergleichen Substanzen als Säuren hier nicht weiter erwähnt werden dürfen. Fast alle Metalle dagegen verbinden sich mit den erwähnten Metalloïden zu Säuren und Basen, welche, so wie ihre Verbindungen, bei den Metallen abgehandelt werden.

Die Säuren des Wasserstoffs.

259. Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan verhalten sich, was ihre chemische Verwandtschaft anbetrifft, so ähnlich dem Sauerstoff, dafs wir auch in ihren Verbindungen mit Wasserstoff annehmen müssen, dafs sie sie sich gegen diesen auf dieselbe Weise verhalten wie Sauerstoff. So wie also der Sauerstoff im Wasser der Grund ist, warum dieses eine Säure ist, so sind auf ähnliche Weise diese Körper die Ursache der sauren Eigenschaften, welche ihre Verbindungen mit Wasserstoff haben. Der Wasserstoff ist demnach in diesen Verbindungen das Radical. Das Wasser verhält sich, wie schon angeführt worden ist, gegen starke Basen, z. B. gegen Kali und Natron, als eine so starke Säure, dafs durch eine hohe Temperatur diese Verbindungen nicht zerlegt werden; durch wasserfreie Säuren, z. B. durch Borsäure, kann es ausgeschieden und die Quantität desselben bestimmt werden. Diese Verbindungen, so wie die mit Baryterde und Strontianerde, kann man durch Schmelzen krystallinisch erhalten, die mit Kalkerde aus einer wässerigen Auflösung in Krystallen; der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem der Basis wie 1 : 1. Bei den einzelnen Basen werden diese Verbindungen besonders aufgeführt werden.

Beim Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff kennt man kaum eine einzige Verbindung derselben mit andern Chlor-.

Brom- und Jodverbindungen, Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelammonium, erstere Verbindung kann man leicht krystallisirt erhalten. Sehr zahlreiche Verbindungen bildet Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoff mit Eisencyanür und Eisencyanid, Fluorwasserstoff die meisten, z. B. Fluorwasserstoff mit Fluorkalium, Fluorkiesel u. s. w. In den Verbindungen dieser Art verhalten sich die Säuren des Wasserstoffs ganz den Sauerstoffsäuren analog.

Ganz anders ist dagegen das Verhältniſs der Säuren des Wasserstoffs zu den Metalloxyden. Diese werden dadurch zersetzt, Wasser und die Verbindung des Metalls mit dem Chlor, Brom u. s. w. wird gebildet. Man kann kaum mit Bestimmtheit von der Verwandtschaft einer Wasserstoffsäure zu einem Metalloxyd sprechen; bei der Einwirkung dieser Säuren auf Metalloxyde ist es die Verwandtschaftskraft des Wasserstoffs zum Sauerstoff, des Metalls zum Chlor, Brom, Jod u. s. w., welche wirksam ist.

Das Wasser verbindet sich nicht mit den Säuren des Wasserstoffs, es scheint nur Auflösungsmittel derselben zu sein; sie können alle für sich existiren.

1. Chlorwasserstoffsäure.

2 M. Chlorwasserstoffgas = 1 M. Chlorgas + 1 M. Wasserstoffgas.

Darstellung des gasförmigen Chlorwasserstoffs, H Gl,

260. Chlorgas und Wasserstoffgas kann man, wie ich schon früher (s. I, 1. p. 79.) angeführt habe, direct mit einander vereinigen; man erhält diese Verbindung jedoch am leichtesten, wenn man Chlornatrium mit concentrirter Schwefelsäure, welche 18 p. C. Wasser (s. I, 2. p. 33. §. 42.) enthält, zerlegt. Der Sauerstoff dieses Wassers verbindet sich mit dem Natrium zu Natron, und dieses mit Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron; das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff und entweicht als Chlorwasserstoffgas. Will man dieses Gas auffangen, so kann man in demselben Apparat, welchen

man zur Darstellung des Wasserstoffgases anwendet (s. I, 1. p. 19, §. 20.), die Zersetzung vornehmen. Das Chlornatrium schüttet man in die Flasche, und die Schwefelsäure, welche schon bei der gewöhnlichen Temperatur auf das Chlornatrium wirkt, giefst man durch den Trichter nach. Da das Chlorwasserstoffgas vom Wasser absorbirt wird, so mufs man es über Quecksilber auffangen und einen so langen Trichter nehmen, dafs die Schwefelsäure, welche man hineingiefst, den Druck der Quecksilbersäule im Entbindungsrohre, das etwas unter die Oberfläche des Quecksilbers hinuntergeht, überwinden kann. Das Gas fängt man nicht eher auf, als bis alle Luft aus der Flasche ausgetrieben ist.

Eigenschaften und Zusammensetzung desselben.

261. Das Chlorwasserstoffgas ist bei der gewöhnlichen Temperatur und dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre gasförmig; bei einem Druck von 40 Atmosphären bildet es eine farblose Flüssigkeit, welche man auf ähnliche Weise erhält wie die flüssige Kohlensäure (s. I, 2. p. 112, §. 145). Das Chlorwasserstoffgas wird von den Metallen, welche das Wasser zerlegen, gleichfalls zerlegt, z. B. von Eisen, Zink u. s. w., Chlormetalle bilden sich, und 1 M. Chlorwasserstoffgas hinterläfst $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Da das Chlorwasserstoffgas aus 1 M. Chlor und 1 M. Wasserstoff (s. I, 1. p. 79.) besteht, welche sich zu 2 M. Chlorwasserstoffgas verbinden, so beträgt das specifische Gewicht desselben 1,254 $\left(=\frac{2{,}44+0{,}0688}{2}\right)$; dem Gewichte nach besteht es in 100 Th. aus 97,26 $\left(\frac{2{,}44 \cdot 100}{2{,}44+0{,}0688}\right)$ Th. Chlor und 2,74 Th. Wasserstoff. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt es sich, und Chlormetalle und Wasser werden gebildet. Macht man den Versuch in einem ähnlichen Apparate, wie ich ihn bei der Reduction des Kupferoxyds (s. I, 1. p. 36.) angeführt habe, so kann man das gebildete Wasser abdestilliren und bestimmen. Bei sehr starken Basen, z. B. bei der Baryterde, findet diese Zersetzung un-

ter Feuererscheinung statt; mit der Thonerde und Beryllerde dagegen findet diese Zersetzung nicht statt. Chlorwasserstoffgas und wasserfreie Schwefelsäure geben, durch eine heifse Röhre getrieben, Chlor, Wasser und schweflichte Säure. Das Chlorwasserstoffgas ist farblos, röthet stark das Lackmuspapier und hat einen erstickend sauren Geruch. Mit der Luft in Berührung, bildet es einen starken Rauch, indem es sich mit dem Wasser derselben verdichtet. Bringt man in einen mit Chlorwasserstoffgas gefüllten und über Quecksilber umgestürzten Cylinder nur wenig Wasser, so verschluckt dieses das Gas sehr schnell; verschliefst man eine Flasche, welche mit dem Gase über Quecksilber gefüllt ist, mit dem Finger, und zieht diesen weg, nachdem man die Flasche mit ihrer Oeffnung nach unten in Wasser getaucht hat, so steigt das Wasser in einem Augenblick in die Flasche hinauf und füllt sie, indem es das Chlorwasserstoffgas verdichtet.

Verhalten gegen Wasser.

262. Die gewöhnliche Salzsäure ist Wasser, welches Chlorwasserstoffgas absorbirt hat. Je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man das Gas absorbiren läfst, um so gröfser ist die Menge, welche das Wasser davon aufnimmt; bei 0° nimmt 1 M. Wasser 480 M. Chlorwasserstoffgas auf, und hat dann ein specifisches Gewicht von 1,21. Wasser, welches bei der gewöhnlichen Temperatur mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, enthält davon 38,3 p. C., und hat ein specifisches Gewicht von 1,19. Die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser kocht bei einer Temperatur, welche etwas höher als die ist, wobei sie gesättigt ist, indem Chlorwasserstoffgas entweicht. Eine Säure von 1,19 kocht bei 60°. Der Kochpunkt steigt, so wie sich in der Flüssigkeit der Gehalt an Chlorwasserstoff vermindert, bis zu 110°, bei welcher Temperatur sie unverändert übergeht, und ihr specifisches Gewicht beträgt alsdann 1,1, ihr Gehalt an Chlorwasserstoff 20 p. C. Eine Säure, welche weniger Chlorwasserstoff als 20 p. C. enthält, kocht

Eigenschaften der wässerigen Säure.

bei einer niedrigeren Temperatur, und indem eine wasserhaltigere Säure fortgeht, steigt der Kochpunkt gleichfalls bis 110°. Eine wässerige Säure, welche bei einer niedrigeren Temperatur als die der Atmosphäre dargestellt worden ist, raucht stark an der Luft, indem sich etwas von dem absorbirten Gase entwickelt, welches manchmal so bedeutend ist, dafs der Stöpsel aus der mit der Säure angefüllten Flasche herausgeworfen wird. Eine Tabelle über den Gehalt der wässerigen Chlorwasserstoffsäure von verschiedenem specifischen Gewichte werde ich am Ende dieses Lehrbuches abdrucken lassen.

Verhalten gegen organische Substanzen.

Organische Substanzen werden auf ähnliche Weise von der Chlorwasserstoffsäure in ihrer Zusammensetzung verändert, wie von der Schwefelsäure, indem sie sich schwärzen; vegetabilische Substanzen werden stärker davon angegriffen, als thierische. Läfst man einen Tropfen verdünnter Säure auf Leinwand fallen, so ist sie unwirksam; concentrirt man aber die Säure darauf durch Verdampfen, so wird die Stelle, wo der Tropfen fiel, mürbe und zerfällt.

Anwendung.

263. Die Chlorwasserstoffsäure, und zwar in Wasser aufgelöst als Salzsäure, gehört zu den wichtigsten Substanzen, welcher man zu chemischen Untersuchungen bedarf; in Künsten und Gewerben wird sie gleichfalls sehr viel angewandt, so dafs ich die Darstellung sowohl der reinen als der gewöhnlichen Salzsäure weitläufig anführen mufs.

Theorie der Darstellung derselben aus dem Kochsalz.

264. Die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure bietet dadurch, dafs das Natron, eben so wie das Kali, in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure sich verbindet, fast eben so mannigfaltige Erscheinungen dar, als die Darstellung der Salpetersäure. Man kann zum Chlornatrium entweder so viel Schwefelsäure zusetzen als nöthig ist, um neutrales, oder so viel, als nöthig, um saures schwefelsaures Natron zu bilden; die Zersetzung erfolgt in jedem Fall vollständig, aber unter sehr verschiedenen Umständen.

100 Chlornatr. { 39,66 Natrium; 60,34 Chlor. }
83,65 Schwefls. { 68,32 Schwefels.; 15,33 W. { 13,63 Sst.; 1,70 Wrst. } }
= { 121,61 schwf. Natron { 68,32 Schwefelsäure; 53,29 Ntr. { 39,66 Natrm.; 13,63 Saurst. } }; 62,04 Chlorwassrst. { 60,34 Chlor.; 1,70 Wrst. } }

100 Chlornatrium
167,30 Schwefls. = { 136,64 Schwefls.; 30,66 Wasser }
= { 205,26 saur. schwfs. Natr. = { 121,61 schfs. Natr.; 83,65 Schwflhyd. }; 62,04 Chlorwasserstoff. }

Wenn saures schwefelsaures Natron,

265. Das saure schwefelsaure Natron verhält sich bei einer erhöhten Temperatur eben so, wie das saure schwefelsaure Kali; es enthält bei einer Temperatur von 178°, bei welcher es schmilzt, noch so viel Wasser, dafs der Sauerstoff des Wassers zu dem der überschüssigen Schwefelsäure wie 1 : 3, also wie in der concentrirten Schwefelsäure sich verhält.

Setzt man so viel Schwefelsäure zum Chlornatrium hinzu, dafs dieses sich vollständig in saures schwefelsaures Natron zerlegt, so wird das Chlornatrium, so wie es mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, zersetzt, und die Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich als Gas; man mufs daher die Schwefelsäure nur von Zeit zu Zeit zusetzen, und es bedarf, wenn Schwefelsäure und Chlornatrium in vollständige Berührung mit einander kommen, nur einer geringen Temperaturerhöhung zur vollständigen Austreibung der Chlorwasserstoffsäure. Bei der Art, wie jedoch die Schwefelsäure zu dem Chlornatrium hinzugegossen wird, entsteht keine vollkommene Mengung; um die letzten Quantitäten Chlornatriums zu zersetzen, ist es daher nothwendig, die Masse bis zum Schmelzen des sauren schwefelsauren Natrons, also bis zu 178° zu erhitzen, wodurch alsdann das Chlornatrium und die Schwefelsäure vollständig mit einander in Berührung kommen.

oder neutrales dabei gebildet wird.

Setzt man dagegen nur so viel Schwefelsäure hinzu, dafs bei der Zersetzung des Chlornatriums neutrales

schwefelsaures Natron gebildet wird, so wird die erste Hälfte des Chlornatriums eben so zerlegt, als wie bei dem zuerst angeführten Verhältnifs; die spätere Zerlegung entsteht alsdann dadurch, dafs das Chlornatrium und saures schwefelsaures Natron auf einander einwirken. Bei der gewöhnlichen Temperatur findet zwischen ihnen keine Zersetzung statt; bei einer erhöhten ungefähr in demselben Verhältnisse, wie für sich das erhitzte saure schwefelsaure Natron die überschüssige Schwefelsäure abgiebt, so dafs eine vollständige Zersetzung noch nicht bei der Temperatur, bei welcher die Glasgefäfse schmelzen, eingetreten ist.

Das zweckmäfsigste Verhältnifs.

266. Am besten kann man diese Zersetzung verfolgen, wenn man Chlornatrium, saures schwefelsaures Natron und Wasser mit einander der Destillation unterwirft. Destillirt man z. B. ein Gemenge von 100 Theilen Chlornatrium, 100 Th. Wasser, 100 Th. schwefelsaurem Natron und 69 Th. Schwefelsäure, welche mit den 100 Th. schwefelsauren Natrons das saure Salz bilden, so geht, indem die Masse bei 106° anfängt zu kochen, zuerst Wasser, welches nur sehr schwach sauer ist, über. Wenn der Kochpunkt des Gemenges bis 200° gestiegen ist, beträgt die übergegangene Flüssigkeit 108,3 Th. von 1,056 specifischem Gewichte, worin 11,1 Th. Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, statt dafs die Schwefelsäure, wenn sie sogleich zersetzend auf das Chlornatrium einwirkte, 51,06 Th. Chlorwasserstoffsäure entwickeln sollte. Erhitzt man das Gemenge stärker, so erhält man wässerige Chlorwasserstoffsäure im höchsten Grade der Concentration, und zuletzt gasförmige Chlorwasserstoffsäure.

Zusatz von verschiedenen Wassermengen.

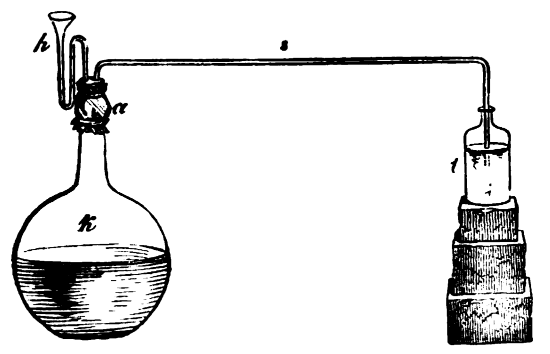
Setzt man zu dem Gemenge aus Schwefelsäure und Kochsalz Wasser hinzu, so werden die Erscheinungen noch zusammengesetzter, indem das Verhalten des Wassers zur Chlorwasserstoffsäure, welches ich schon angeführt habe, hinzukommt. Hat man so viel Schwefelsäure zum Chlornatrium hinzugesetzt, dafs es vollstän-

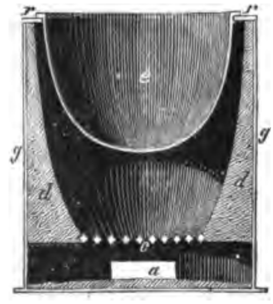
dig

dig in saures schwefelsaures Natron zerlegt wird, und setzt man nur wenig Wasser, etwa eben so viel wie Schwefelsäure, hinzu, so geht zuerst gasförmige Chlorwasserstoffsäure, dann concentrirte und zuletzt diluirte über. Hat man dagegen nur die Hälfte der Schwefelsäure und eben so viel Wasser angewandt, so geht zuerst gasförmige Säure, und dann wässerige, welche anfänglich sehr concentrirt ist, über; nach und nach nimmt die übergehende Säure an Chlorwasserstoffgehalt so ab, dafs sie nur ein specifisches Gewicht von 1,07 zeigt. Wenn die diluirteste übergegangen ist, so steigt alsdann die Temperatur in der Retorte, die Einwirkung des sauren schwefelsauren Natrons und Chlornatriums auf einander findet statt, die übergehende Säure wird bald sehr concentrirt, und zuletzt entwickelt sich wieder gasförmige Säure.

Verfahren bei der Darstellung der Säure in chemischen Laboratorien.

267. Zur Darstellung einer vollkommen reinen Salzsäure in solcher Menge, wie man sie in chemischen Laboratorien und Apotheken gewöhnlich zu bereiten pflegt, wendet man einen so grofsen gläsernen Ballon oder Kolben *k* an, dafs, wenn man ihn ungefähr bis zu zwei Drittel mit Kochsalz füllt, 20 Pfund hineingehen; den Ballon oder den Kolben stellt man in eine Sandkapelle, welche in einem ähnlichen Ofen wie bei der Salpetersäure-Darstellung steht; statt Sandkapelle kann man auch einen eisernen Kessel mit Sand anwenden, welchen man auf drei Backsteine





stellt. Den Apparat stellt man ganz so zusammen wie bei der Darstellung des Ammoniaks (I, 1. p. 100 u. 101.) und auf dieselbe Weise, wie bei dieser, liegt das Rohr *s* etwas geneigt, damit das darin sich condensirende Wasser in den Ballon zurückfliefse. Der Durchmesser desselben mufs wenigstens $\frac{3}{8}$ Zoll betragen und das Ende, welches in den Kolben hineingeht, schief abgeschliffen sein, wie bei der Aetherdarstellung. Die Oeffnung dieses Rohrs, aus welchem das Gas sich entwickelt, braucht nur sehr wenig unter die Oberfläche des vorgeschlagenen Wassers zu gehen, weil das Wasser, welches das Gas condensirt, schwerer wird und auf den Boden fliefst. Die Säure wird von Zeit zu Zeit auf das Chlornatrium durch das Sicherheitsrohr *h* eingegossen, und wenn nach dem Zusatz von Säure die Gasentwickelung nicht gut mehr von Statten geht, so fängt man an sehr vorsichtig zu feuern. Das Gefäfs *t* umgiebt man mit Schnee, Eis oder sehr kaltem Wasser; je niedriger die Temperatur ist, bei welcher das Gas vom Wasser verdichtet wird, um so mehr nimmt es davon auf. Bei der Condensation des Gases entwickelt sich viel Wärme. Man wechselt das Gefäfs, wenn die Gasblasen, ohne an Gröfse abzunehmen, durch die Flüssigkeit in die Höhe steigen. Das Wasser nimmt, wenn es mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden ist, ungefähr einen anderthalb Mal gröfsern Raum als vorher ein. Hat man eine verdünnte Salzsäure von 1,1 spec. Gew. darzustellen, so kann man ungefähr doppelt so viel Wasser vorschlagen als man Kochsalz angewandt hat und ist im Stande so vollständig abzudig abzukühlen, dafs man das Gefäfs nicht zu wechseln braucht. Wenn man auf diese Weise, oder auch nach den übrigen gewöhnlichen Methoden, Chlorwasserstoffsäure in gläsernen Gefäfsen und in Sandkapellen darstellt, und auf 100 Th. Chlornatrium 83,76 Th. Schwefelsäure nimmt, so kann man bei der Temperatur, welche man darin erreichen kann, nur zwei Drittel des angewandten Kochsalzes zerlegen. Es ist daher am vortheilhaftesten, statt 83,76 Th. Schwefelsäure 125,63 Th.

zu nehmen; nimmt man 167,52 Th. Schwefelsäure, so gewinnt man an Zeit und Brennmaterial; dieses letztere Verhältnifs ist für die Darstellung in Laboratorien bei weitem das beste; gegen Ende der Operation steigt die Masse; setzt man auf 20 Th. Kochsalz 33½ Th. Schwefelsäure mit 6 Th. Wasser verdünnt hinzu, so findet dies nicht statt, jedoch dauert die Operation etwas länger, da gegen das Ende derselben viel Wasser mit überdestillirt.

in Fabriken.

268. In grofsen Fabriken stellt man die Salzsäure entweder in Galeerenöfen, oder, wo Glasgefäfse theuer sind und andere für diese Darstellungsmethode ungünstige Umstände eintreten, in eisernen Cylindern dar; die Darstellungsmethoden sind ganz so, wie ich sie schon weitläufig bei der Salpetersäure (s. ob. I, 2. p. 11. u. 12.) beschrieben habe. Bei der Darstellung des schwefelsauren und kohlensauren Natrons aus dem Kochsalz werde ich noch einmal auf die der Salzsäure im Grofsen zurückkommen.

Verunreinigungen der Salzsäure.

269. Die Salzsäure kann Chlor, schweflichte Säure und Schwefelsäure enthalten. Chlor enthält sie, wenn die zu ihrer Darstellung angewandte Schwefelsäure Salpetersäure enthielt, schweflichte Säure, wenn organische Substanzen das Gemenge in der Retorte verunreinigten. Chlor erkennt man durch die Farbe und dadurch, dafs sich Blattgold darin auflöst; Schwefelsäure vermittelst Barytsalze und schweflichte Säure gleichfalls, wenn man die Lösung vorher mit Salpetersäure erhitzt hat. Die unreine käufliche Salzsäure kann aufserdem noch Eisenoxyd enthalten, und wenn die Schwefelsäure arsenikhaltig war, noch arsenichte Säure. Letztere erkennt man durch Fällung mit Schwefelwasserstoff oder nach den bei dem Arsenik angegebenen Methoden. Kann man sich keine arsenikfreie Schwefelsäure verschaffen, so verdünnt man 100 Th. derselben mit 40 Th. Wasser, leitet so lange Schwefelwasserstoff hindurch als noch Schwefelarsenik sich absondert, filtrirt die Säure durch Sand und setzt diese verdünnte Säure zum Kochsalz im Glasballon hinzu.

Zwei Drittel der Salzsäure, die das Kochsalz giebt, wenn man 1 Atom desselben mit 2 At. Schwefelsäure destillirt, geht gasförmig über beim gelinden Erhitzen.

Das Königswasser.

270. **Königswasser.** Man bezeichnet mit diesem Namen ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure, das die Eigenschaft besitzt, Gold aufzulösen, was jede dieser Säuren für sich nicht vermag. Setzt man zu 2 Th. Salzsäure 1 Th. Salpetersäure, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche das Lackmuspapier röthet, ohne es sogleich zu bleichen. Erwärmt man dieses Gemenge, so wird es gelb, man bemerkt deutlich einen Chlorgeruch, und eingetauchtes Lackmuspapier wird davon gebleicht; kocht man es, so entwickelt sich so lange Chlor und Stickstoffoxyd, bis eine der Säuren vollständig zersetzt ist. Bringt man Blattgold in die kalte Auflösung, so bewirkt die Verwandtschaft des Goldes zum Chlor augenblicklich die Zersetzung. Chlorgold wird gebildet, und Stickstoffoxyd entwickelt sich. Die Wirkung des Königswassers beruht also darauf, daſs der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure der Salpetersäure $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffs entzieht, wodurch Chlor, Stickstoffoxyd und Wasser gebildet werden. Dieselben Zersetzungen finden statt, wenn man Kochsalz in Salpetersäure, oder Salpeter in Salzsäure auflöst. Ist das Königswasser concentrirt, so kann sich durch Zersetzung der Salpetersäure salpetrichte Säure bilden, unter denselben Umständen wie dies auch durch solche Substanzen statt findet, die der Salpetersäure Sauerstoff entziehen. Sie ist sonst bei der Auflösung des Goldes keine weitere Bedingung; denn leitet man Chlor in Wasser, worin Gold suspendirt ist, so löst sich dieses gleichfalls auf.

2. Bromwasserstoffsäure.

2 M. Bromwasserstoffgas = 1 M. Bromgas + 1 M. Wasserstoffgas

Bromwasserstoff,

271. Die Bromwasserstoffsäure erhält man gasförmig, wenn man Bromphosphor mit etwas Wasser in Be-

rührung bringt, oder Bromkalium mit etwas Schwefelsäure übergiefst, wobei sich Bromwasserstoffgas und zugleich Bromgas, welches vom Quecksilber absorbirt wird, entwickelt. In seinen Eigenschaften ist es ganz dem Chlorwasserstoff ähnlich; 1 M. Bromwasserstoffgas giebt $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas, wenn es eine Zeit lang mit Kalium in Berührung gewesen ist. Das specifische Gewicht des Gases beträgt 2,731 $\left(\frac{5,3933 + 0,0688}{2}\right)$. Gegen Metalloxyde verhält sich die gasförmige Säure, wie die Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser wird sie stark absorbirt. Die wässerige Säure gewinnt man am bequemsten, wenn man Bromkalium mit einer gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure, welche man mit 16 Th. Wassers verdünnt hat, der Destillation unterwirft, oder Schwefelwasserstoffgas zu Brom treten läfst, welches man mit Wasser übergossen hat; der Schwefel wird ausgeschieden, und das Brom verbindet sich mit dem Wasserstoff. Dampft man die Auflösung ein, so geht zuerst Wasser, dann sehr verdünnte Säure über, bis man einen constanten Kochpunkt von 126° erreicht; diese Säure hat ein spec. Gewicht von 1,486 und enthält 46,83 p. C. Bromwasserstoff. Von Salpetersäure und andern Substanzen, in welchen der Sauerstoff durch keine grofse Verwandtschaft zurückgehalten wird, wird die Bromwasserstoffsäure zersetzt, indem sich Wasser bildet und Brom ausscheidet.

gasförmiger.

Verhalten gegen Wasser.

3. Jodwasserstoffsäure.

2 M. Jodwasserstoffgas = 1 M. Jodgas + 1 M. Wasserstoffgas.

272. Jodwasserstoff kann man weder direct durch Verbindung des Jods mit dem Wasserstoff, noch durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure mit Jodnatrium darstellen; die Jodwasserstoffsäure zerlegt nämlich die Schwefelsäure, Jod scheidet sich aus, und Wasser und schweflichte Säure werden gebildet.

Jodwasserstoff,

273. Jodwasserstoff erhält man in Gasform, wenn man zu Jodphosphor, welchen man durch Zusammenschmelzen von 9 Th. Jod und 1 Th. Phosphor darstellt,

gasförmiger.

nur so viel Wasser hinzusetzt, als zur Zerlegung der Verbindung nöthig ist; es bildet sich alsdann phosphorichte Säure und Jodwasserstoffgas entweicht. In einem kleinen Kolben, in den man, damit das Wasser nur langsam mit dem Jodphosphor in Berührung kommt, stark angefeuchte Glasstückchen hineinlegt, kann man diese Zersetzung am bequemsten vornehmen. Das Jodwasserstoffgas kann man weder über Wasser, wovon es absorbirt wird, noch über Quecksilber, welches sich mit dem Jod desselben verbindet, auffangen; man mufs es auf ähnliche Weise, wie das Chlor, in einen trockenen Kolben leiten (s. I, 1. p. 76.).

Eigenschaften. 274. Das Jodwasserstoffgas ist dem Chlorwasserstoffgas sehr ähnlich; es ist farblos und von erstickend saurem Geruch. Durch ein glühendes Rohr geleitet, zerlegt es sich theilweise in Jod- und Wasserstoff; mit Sauerstoff gemengt, zerlegt es sich vollständig, Wasser wird gebildet und Jod ausgeschieden. Alle Sauerstoffverbindungen, in denen der Sauerstoff durch keine grofse Verwandtschaft gebunden ist, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorsäure, Jodsäure und Eisenoxydsalze, zerlegen es auf dieselbe Weise. Metalle, welche damit in Berührung gebracht werden, verbinden sich mit dem Jod, und 1 M. Jodwasserstoffgas hinterläfst $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas. Aus der Gewichtszunahme, welche das Metall erleidet, kann man die Zusammensetzung der Säure finden; Metalloxyde bilden damit Jodmetalle und Wasser, was man gleichfalls zur Bestimmung der Zusammensetzung der Säure benutzen kann. Es besteht darnach 1 M. der Säure aus $\frac{1}{2}$ M. Jodgas und $\frac{1}{2}$ M. Wasserstoffgas; das spec. Gewicht der Gasart ist daher $\left(\frac{0,0688 + 8,7011}{2}\right)$ 4,3849, und in 100 Th. besteht sie aus 99,22 Th. Jod und 0,78 Th. Wasserstoff. Dieses auffallende Gewichtsverhältnifs rührt davon her, dafs das Jodgas ein grofses spec. Gewicht hat, und das Wasserstoffgas die leichteste Gasart ist.

Zusammensetzung.

Wässerige 275. Eine wässerige Auflösung der Jodwasserstoff-

säure erhält man am besten, wenn man Jod mit Wasser in einem Cylinder anrührt und unter fortdauerndem Umrühren, so lange die Flüssigkeit noch etwas braun erscheint, Schwefelwasserstoffgas hineinstreichen läfst. Durch Abdampfen kann man die Auflösung concentriren, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,70 hat; sie kocht dann bei 128° und enthält 56,26 p. C. Jodwasserstoff. Sie ist farblos, raucht an der Luft und ist an Geschmack und Geruch der concentrirten Salzsäure ähnlich. Sie löst Jod in grofser Menge auf, wodurch sie intensiv braun gefärbt wird; der Luft ausgesetzt, zeslegt sie sich, Wasser wird gebildet, und das ausgeschiedene Jod löst sich in dem noch unzersetzten Theile der Jodwasserstoffsäure auf. Nimmt die Menge des ausgeschiedenen Jods aber so zu, dafs es nicht mehr aufgelöst bleiben kann, so sondert es sich allmählig in schönen und grofsen Krystallen aus.

Jodwasserstoffsäure.

276. Jodwasserstoffgas verbindet sich direct mit dem Phosphorwasserstoffgas, wenn man es zu diesem, welches man über Quecksilber aufgefangen hat, leitet; am leichtesten erhält man es in grofser Menge, wenn man 60 Th. Jod und 15 Th. Phosphor, welchen man mit gröblich gepulvertem Glase mengt, um ihn fein zu vertheilen und eine zu rasche Einwirkung zu vermeiden, mit 8 bis 9 Th. Wasser in einer tubulirten Retorte der Destillation unterwirft. Die Retorte verbindet man mit einer weiten tubulirten Vorlage, und diese mit einem Entbindungsrohr, welches in Wasser geleitet wird. Wenn man die Retorte erwärmt, so entweicht Jodwasserstoffgas durch das Glasrohr und wird vom Wasser absorbirt; im Halse der Retorte und in der Vorlage setzt sich die Verbindung in Krystallen an, und Phosphorsäure bleibt in der Retorte zurück. Der Sauerstoff des Wassers verbindet sich also mit dem Phosphor, ein Theil des Wasserstoffs mit dem Jod und ein anderer mit dem Phosphor; vielleicht ist es möglich, die Operation so zu leiten, dafs nur Phosphorsäure und die genannte Verbindung entsteht. Diese Verbindung, welche sehr flüchtig ist, wird noch einmal in einem Kol-

Jod- und bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff.

ben bei gelinder Wärme sublimirt; die beigemengte wässerige Jodwasserstoffsäure bleibt alsdann zurück, und die Verbindung, auf welche eine concentrirte Auflösung der Jodwasserstoffsäure nicht zersetzend wirkt, sublimirt sich in farblosen, grofsen Krystallen, welche Würfel sind. Man kann sie, ohne dafs sie zersetzt wird, durch ein glühendes Rohr leiten. Setzt man Wasser oder wasserhaltige Flüssigkeiten zu dieser Verbindung, so findet so lange eine Zersetzung statt, wobei Phosphorwasserstoff sich entwickelt und Jodwasserstoffsäure sich auflöst, bis sich eine concentrirte Auflösung dieser Säure gebildet hat. Mit Cyanquecksilber oder Quecksilberchlorid zusammengerieben und erhitzt, bildet sich Quecksilberjodid, indem Cyanwasserstoffsäure, oder Chlorwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff, ohne sich zu verbinden, entweichen.

Quecksilberbromid oder Quecksilberbromür geben, mit dieser Verbindung gemengt und erhitzt, bromwasserstoffsauren Phosphorwasserstoff, Quecksilberjodid oder Quecksilberjodür, Bromwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas, und eine ziemliche Menge der angewandten Verbindung entweicht unzersetzt. Dieselbe Verbindung von Phosphorwasserstoff und Bromwasserstoff erhält man, wenn man zu Phosphorwasserstoff Bromkiesel und etwas Wasser treten läfst, in farblosen, cubischen Krystallen, welche mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickeln.

Der jodwasserstoffsaure Phosphorwasserstoff besteht aus gleichen Maafsen Phosphorwasserstoffgas und Jodwasserstoffgas, ist also nach denselben Gesetzen zusammengesetzt, wie die Verbindung des Ammoniaks mit der Jod-, Brom- und Chlorwasserstoffsäure, welche auch in Würfeln krystallisiren.

Diese Verbindungen sind von Interesse, weil sie zeigen, dafs der Phosphorwasserstoff nicht allein keine saure Eigenschaft besitzt, sondern sich eher den Basen nähert.

und als Wasserstoffverbindung mit dem Ammoniak zu vergleichen ist.

4. Fluorwasserstoffsäure.

100 Fluor + 5,34 Wasserstoff.

Darstellung,

277. Man erhält die Fluorwasserstoffsäure, wenn man gleiche Gewichtsmengen reinen Flufsspath, welcher aus Fluor und Calcium besteht und eine allgemein im Mineralhandel verbreitete Substanz ist, und Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platin destillirt. Man darf die Temperatur dabei nur wenig erhöhen, und mufs die Vorlage mit Eis kalt erhalten; auch kann die Säure nur in Gefäfsen von Blei oder Platin aufbewahrt werden. Die Säure ist farblos; sie kocht etwas über 15°. Sie gehört zu den gefährlichsten Säuren, und eine kleine Menge, nur so viel, als an der Spitze einer Nadel haften bleibt, verursacht, auf die Haut gebracht, heftige Schmerzen, zuweilen Fieberanfälle. Läfst man die Finger nur einige Secunden mit der Säure in Berührung, so entstehen dadurch höchst schmerzhafte Verletzungen, welche nach Wochen erst heilen; woraus man leicht abnehmen kann, welcher Gefahr man sich beim Einathmen dieser Säure aussetzen würde. Sie raucht, der Luft ausgesetzt, und verbindet sich mit dem Wasser eben so heftig, wie die wasserfreie Schwefelsäure; in Wasser aufgelöst, zeigt sie die Wirkungen auf die Haut nicht mehr.

Eigenschaften des Fluorwasserstoffs.

Darstellung der wässerigen Säure, (Flufsspathsäure).

Zu den gewöhnlichen Untersuchungen und Versuchen wendet man wässerige Fluorwasserstoffsäure an, welche man bereitet, indem man die gasförmige Säure sogleich aus der Retorte in ein Gemenge von Wasser und Eis, das sich in einem Gefäfse von Platin befindet, hineinleitet; die Oeffnung des Retortenhalses stellt man so, dafs sie nur sehr wenig unter die Oberfläche des Wassers hinuntergeht. Sollte die Retorte auch erkältet werden, so wird die Flüssigkeit kaum bis zur Hälfte des Retortenhalses in die Höhe steigen. Die wässerige Säure ist farblos, durch Abdampfen kann man sie concentriren, bis sie ein

spec. Gew. von 1,15 und einen constanten Kochpunkt von 120° hat, sie enthält alsdann 35,37 p. C. Fluorwasserstoff.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Fluorwasserstoffsäure wendet man ein Blegefäfs *A* von 10 Zoll Höhe an. Der obere Rand des Halses *a* hat eine 1 Zoll tiefe und 3 Linien breite Rinne, in welche der Rand eines





Platinhelms *B* dicht hineinpafst. Nachdem man die Flasche mit der gehörigen Quantität Schwefelsäure und Flufsspath gefüllt und den Platinhelm in die Rinne eingesetzt hat, verschmiert man diese mit einem dicken Brei aus Schwefelsäure und Gyps. Man erhitzt die Flasche in einer Sandkapelle, wobei man die Temperatur des Sandes wenigstens bis auf 140° steigen lassen mufs. Die Fluorwasserstoffsäure leitet man auf dieselbe Weise wie vorher angeführt ist, in Wasser.

Da der Flufsspath, welchen man anwendet, jedoch nie rein von Kieselerde ist, so enthält die übergegangene Säure stets Fluorkiesel, wovon man sie reinigen kann, wenn man so lange Kalihydrat hineintröpfelt, als noch ein gallertartiger Niederschlag entsteht; es bildet sich nämlich Fluorkieselkalium. Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, giefst man die Säure davon ab, und destillirt sie noch einmal; diese reine Säure mufs in einer Flasche von Platin oder von Gold aufbewahrt werden. Für viele Untersuchungen ist ein Gehalt an Kieselsäure nicht schädlich und in diesem Fall braucht man die erhaltene Säure nicht umzudestilliren und bei Untersuchungen, bei denen ein sehr geringer Silbergehalt nicht

störend ist, kann man sie in silbernen Gefäſsen aufbewahren.

Verhalten derselben gegen Metalle und Metalloxyde.

278. Mit Metallen in Berührung gebracht, welche die Chlorwasserstoffsäure zersetzen, entwickelt die Fluorwasserstoffsäure Wasserstoffgas. Leitet man sie über Metalloxyde, so bildet sie Wasser; überhaupt gleicht sie in allen Zersetzungen, die sie erleidet, und in den Verbindungen, welche dadurch entstehen, den Wasserstoffsäuren so sehr, daſs, obgleich es noch nicht gelungen ist, das Fluor auszuscheiden, man dennoch nicht bezweifeln darf, daſs diese Säure aus Fluor und Wasserstoff bestehe. Die Theorie bei ihrer Darstellung ist daher ganz dieselbe, wie bei der Chlorwasserstoffsäure: der Sauerstoff des Wassers der Schwefelsäure verbindet sich mit dem Calcium zu Kalkerde, diese mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Kalkerde, und der Wasserstoff des Wassers mit dem Fluor zu Fluorwasserstoffsäure.

Zusammensetzung.

279. Die Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure hat man dadurch ermittelt, daſs man eine gewogene Menge Fluorcalcium mit Schwefelsäure zerlegte, und das Gewicht der schwefelsauren Kalkerde bestimmte, deren Zusammensetzung man durch andere Versuche kennt. Was das Fluorcalcium mehr wiegt, als das Calcium der schwefelsauren Kalkerde, ist Fluor, mit welchem sich so viel Wasserstoff verbindet, als das Calcium, indem es das Wasser zerlegt, entwickelt; darnach besteht Fluorwasserstoffsäure in 100 Th. aus 94,93 Th. Fluor und 5,07 Th. Wasserstoff.

Sie zersetzt Kieselsäure u. s. w.

280. Die Fluorwasserstoffsäure zersetzt, durch die überwiegende Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen, nicht allein viele oxydirte Körper, welche von anderen Säuren nicht angegriffen werden, wie die Kieselsäure, die Titansäure, die Tantalsäure, die Molybdänsäure, die Wolframsäure; sondern sie wird auch von verschiedenen einfachen Substanzen zerlegt, welche auf die übrigen Säuren nicht einwirken, z. B. von ungeglühtem Kiesel, Zircon und Titan; ja wenn sie mit Salpetersäure gemischt

wird, so wird sie sogar von geglühtem Kiesel zerlegt, indem sich Stickstoffoxydgas entwickelt.

Die Fluorwasserstoffsäure verbindet sich mit mehreren Fluorverbindungen, z. B. mit Fluorbor und Fluorkiesel, auf die ich gleich nachher weitläufiger zurückkommen werde.

Aetzen des Glases durch Fluorwasserstoffsäure.

281. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure zum Aetzen des Glases beruht auf ihrer Eigenschaft, mit der Kieselsäure Wasser und Fluorkiesel zu bilden. Man überzieht das Glas mit Aetzwachs oder Aetzfirnifs, und zeichnet mit einer spitzen Nadel hinein, so dafs dort, wo die Zeichnung auf dem Glase erscheinen soll, das Glas entblöfst wird. Die Fluorwasserstoffsäure wendet man entweder wässerig oder gasförmig an. Die wässerige Fluorwasserstoffsäure giefst man auf das Glas, welches man vorher rund herum mit einer aufrecht stehenden Kante von Wachs umgiebt, damit sie nicht herunterfliefst: will man sie gasförmig anwenden, so mengt man Flufsspath mit Schwefelsäure in einer Platin- oder Bleischaale, legt die Platte darauf, und erhitzt die Schaale so gelinde, dafs das Wachs nicht schmilzt. Man kann durch dieses Aetzen des Glases selbst geringe Spuren von entwickelter Fluorwasserstoffsäure entdecken, z. B. wenn man Knochen mit Schwefelsäure behandelt. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure wirkt so heftig auf das Glas, dafs, wenn man einen Tropfen darauf fallen läfst, sie sich erhitzt, anfängt zu kochen und als dicker Rauch verfliegt, indem die Stelle, worauf sie fiel, davon ganz ausgefressen zurückbleibt. Wie sich die Substanzen, welche sich dabei bilden, nämlich Fluorkiesel und Wasser, gegen einander verhalten, werde ich gleich nachher anführen.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

100 Schwefel + 6,20 Wasserstoff.

Darstellung des Schwefelwasserstoffs.

282. Direct verbinden sich Schwefel und Wasserstoffgas nicht mit einander. Am bequemsten erhält man

die Verbindung indirect, wenn man ein Schwefelmetall, dessen Metall, mit Wasser und einer Säure übergossen, das Wasser zersetzt, mit einer verdünnten Säure behandelt. Am besten wendet man dazu Schwefeleisen und Schwefelsäure an. Das Wasser wird zersetzt, der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und der Sauerstoff des Wassers verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul, das, mit Schwefelsäure vereinigt, schwefelsaures Eisenoxydul bildet. Da dieses Salz aber in Schwefelsäure unlöslich ist, so mufs man 5 bis 6 Th. Wasser zu der Schwefelsäure hinzusetzen, damit es sich vollständig auflöst. Gewöhnlich entwickelt man das Schwefelwasserstoffgas nur langsam; man wendet dazu denselben Apparat an, wie zur Wasserstoffgasdarstellung (s. I, 1. p. 19. §. 20.). Das Schwefeleisen legt man in ganzen Stücken in die Flasche hinein, giefst zuerst Wasser darauf, und nachher zu wiederholten Malen in kleinern Quantitäten durch den Trichter die Schwefelsäure. Das Schwefeleisen bereitet man entweder, indem man dünne Stangen Eisen bis zur Schweifshitze erhitzt und dann in einen Tiegel, worin man Schwefel hineingelegt hat, hineinsteckt, oder indem man einen Tiegel bis zum starken Rothglühen erhitzt und in kleinen Portionen ein Gemenge von 3 Th. Eisendrehspänen oder Eisenfeile mit 2 Th. Schwefel hineinwirft; das gebildete Schwefeleisen erhitzt man nachher, bis es schmilzt. Will man das Schwefelwasserstoffgas rein erhalten, so leitet man es noch durch eine Flasche mit Wasser, wie das Wasserstoffgas (s. I, 1. p. 32. §. 33.). Das Schwefelwasserstoffgas wird vom Wasser absorbirt und vom Quecksilber zersetzt, jedoch so langsam, dafs man zu den gewöhnlichen Versuchen es über Quecksilber oder Wasser auffangen kann; sonst mufs man es über einer concentrirten Auflösung von Kochsalz auffangen.

Eigenschaften des gasför-

283. Den Schwefelwasserstoff erhält man bei einem Druck von 17 Atmosphären tropfbar flüssig, indem man

migen Schwefelwasserstoffs.

auf dieselbe Weise verfahren kann, wie bei der Darstellung der flüssigen Kohlensäure (s. I, 2. p. 112. §. 145.), zweckmäfsiger ist es jedoch, den flüssigen Schwefelwasserstoff (s. unten p. 225.) in ein starkes Rohr zu bringen, welches man zuschmilzt. Einige Wochen nachher hat dieser sich vollständig zersetzt, und Schwefel hat sich in Krystallen ausgeschieden, über welchem der flüssige Schwefelwasserstoff steht. Erkaltet man das leere Ende des Rohrs, so destillirt der flüssige Schwefelwasserstoff dorthin über; er bildet eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von ungefähr 0,9 spec. Gewicht.

Es ist ein Gift.

284. Das Schwefelwasserstoffgas ist farblos, hat einen eigenthümlichen, höchst unangenehmen Geruch, den der faulen Eier; dieser Geruch ist so intensiv, dafs einige Blasen hinreichend sind, um ein ganzes Zimmer damit zu erfüllen. Es gehört zu den giftigsten Gasarten, und steht in dieser Hinsicht der Blausäure nur wenig nach; in gröfserer Menge eingeathmet, tödtet es augenblicklich; in geringer Menge bewirkt es eine Entzündung der Lungen und der Luftröhre, in noch kleineren Quantitäten Kopfweh und Niedergeschlagenheit. Eine Luft, welche nur etwas nach Schwefelwasserstoffgas riecht, kann man ohne üble Folgen einathmen, weil die Menge, welche der Luft den Geruch mittheilt, so sehr geringe ist. Vögel sterben sogleich in einer Luft, welche dem Maafse nach $\frac{1}{1500}$ Schwefelwasserstoffgas, Hunde in einer Luft, die $\frac{1}{800}$ davon enthält. Der Geschmack des Gases ist sauer, zusammenziehend und bitter.

Auflösung desselben in Wasser,

285. Ein Maafs Wasser nimmt $2\frac{1}{2}$ bis 3 Maafs Schwefelwasserstoff bei der gewöhnlichen Temperatur auf. Diese Auflösung röthet das Lackmuspapier, riecht nach der Gasart und ist farblos; der Luft ausgesetzt wird sie bald trübe, indem der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet und Schwefel ausgeschieden wird; in verschlossenen Gefäfsen bleibt sie unverändert. Der Auflösung des Schwefelwasserstoffs in Wasser bedient man sich sehr häufig, um Metalle zu erken-

nen und von einander zu unterscheiden; man bereitet sie, indem man Schwefelwasserstoffgas in destillirtes Wasser leitet, welches man vorher gekocht und in einem verschlossenen Gefäfse hat erkalten lassen. Alkohol absorbirt doppelt so viel Schwefelwasserstoffgas als Wasser.

in Alkohol.

Leitet man Schwefelwasserstoff in ein Gemisch von Alkohol und Wasser, welches bis auf -18^0 abgekühlt wird, so bildet sich eine eisartige Krystallisation, welche, erwärmt, unter schäumendem Aufbrausen zerlegt wird. Wahrscheinlich ist sie eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Wasser.

Schwefelwasserstoffhydrat (?).

In der Natur kommen verschiedene Quellwasser vor, welche Schwefelwasserstoff enthalten; sie werden als Heilmittel angewandt, und man nennt sie hepatische. Ich werde auf ihre Entstehung an einem anderen Orte zurückkommen.

Zusammensetzung.

286. Das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs beträgt 1,1912 nach directen Wägungen. Erhitzt man Zinn oder Blei in Schwefelwasserstoffgas auf ähnliche Weise, wie das Zinn oder Kalium im Stickstoffoxydul (s. I, 2. p. 28. §. 35.), so entziehen die Metalle dem Schwefelwasserstoffgase den Schwefel, und dem Maafse nach bleibt eben so viel Wasserstoff zurück, als Schwefelwasserstoffgas angewandt wurde. Ein Maafs Schwefelwasserstoffgas bedarf $1\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas, um sich vollständig in schweflichte Säure und Wasser zu verwandeln. Man kann das Gemenge auf ähnliche Weise, wie ein Gemenge von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, durch den elektrischen Funken entzünden. Ein Maafs Schwefelwasserstoffgas giebt 1 Maafs schweflichte Säure; darnach beträgt das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs 1,17782, und 1 Maafs Schwefelwasserstoffgas besteht aus 1 Maafs Wasserstoffgas $= 0{,}0688$ und $\frac{1}{6}$ Maafs Schwefelgas $\left(\frac{6{,}654}{6}\right)$.

Zersetzungen desselben

287. Beim Zutritt der Luft entzündet, brennt es mit blauer Flamme, indem schweflichte Säure und Wasser

durch Sauerstoff,

sich bilden; mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt und entzündet, detonirt es heftig. Trockenes Schwefelwasserstoffgas und schweflichte Säure wirken nicht auf einander; in Berührung mit Wasser zersetzen sie sich sogleich, indem Schwefel sich ausscheidet und Wasser sich bildet. Gieſst man einige Tropfen rauchender Salpetersäure in einen Cylinder mit Schwefelwasserstoffgas, so verbindet sich der Sauerstoff der Säure mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases, und Schwefel wird ausgeschieden. Stellt man denselben Versuch in einem kleinen Glase, worin etwa 4 Unzen Wasser hineingehen, an, und verschlieſst die Oeffnung des Glases sogleich, wenn man die Salpetersäure hineingegossen hat, mit dem Finger, so findet eine kleine Explosion mit Lichtentwickelung statt; die Hitze wird also dadurch, daſs sich die Gase nicht ausdehnen können, so verstärkt, daſs das Schwefelwasserstoffgas sich entzündet.

durch Metalloxyde.

288. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über ein Metalloxyd, so werden, wenn die Verwandtschaft des Schwefels zum Metalle, und des Wasserstoffs zum Sauerstoff gröſser ist, als die des Metalles zum Sauerstoff, und die des Schwefels zum Wasserstoff, was in der Regel der Fall ist, Wasser und ein Schwefelmetall gebildet. Bei einigen findet diese Zerlegung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, z. B. beim Bleioxyd; bei anderen erst bei der Rothglühhitze, z. B. bei der Kalkerde. Thonerde dagegen, Beryllerde und andere Metalloxyde dieser Art erleiden keine Veränderung durch das Schwefelwasserstoffgas. Die Salze der Metalle, welche für sich oder mit Schwefel verbunden, wenn sie mit Wasser und einer Säure in Berührung kommen, wohin z. B. Zink, Mangan und Eisen gehören, das Wasser zersetzen, werden in ihrer Auflösung, wenn sie einen Ueberschuſs von Säure enthalten, nicht zersetzt; die übrigen werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt und, da die Schwefelmetalle in Wasser unlöslich sind, aus ihrer Auflösung gefällt. Die

Dient zur Un-

meisten dieser Schwefelmetalle sind so intensiv gefärbt

und

und so unlöslich, dafs die kleinste Spur eines Metalloxydes, z. B. von Bleioxyd, durch Schwefelwasserstoff entdeckt wird. Die Bleisalze zeigen eben so jede Spur von Schwefelwasserstoff an; schreibt man z. B. auf ein Papier mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, und läfst hierauf nur wenige Blasen Schwefelwasserstoff in einem geräumigen Zimmer entwickeln, so erscheint nach sehr kurzer Zeit die vorher unsichtbare Schrift braun gefärbt. Mit Metallen, z. B. polirtem Silber, Kupfer oder Quecksilber, in Berührung gebracht, wird das Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die Metalle laufen an, indem nämlich die Oberfläche derselben sich mit dem Schwefel verbindet.

terscheidung der Metalle.

289. Die Anwendung des Schwefelwasserstoffs, um verschiedene Säuren vom Bleioxyd uud anderen Metalloxyden zu trennen, habe ich schon häufig erwähnt; auf die Erkennung der Metalle durch Schwefelwasserstoff werde ich an einer anderen Stelle weitläufiger zurückkommen.

Der tropfbarflüssige Schwefelwasserstoff.

290. Der Schwefel verbindet sich mit dem Wasserstoff noch zu einem tropfbar-flüssigen, ölartigen, gelblichen, wenig in Wasser löslichen Körper, welcher mehr Schwefel als der gasförmige Schwefelwasserstoff enthält, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht genau hat ermittelt werden können. Beim Kalium und Calcium werde ich verschiedene Verbindungen dieser Metalle mit dem Schwefel anführen. Die Verbindungen, welche am wenigsten Schwefel enthalten, werden, wenn man ihre Auflösung in eine Säure giefst, so zerlegt, dafs mit dem Wasserstoff, welcher durch die Oxydation des Metalles frei wird, der Schwefel den gasförmigen Schwefelwasserstoff bildet. Zersetzt man auf ähnliche Weise eine Verbindung von Kalium oder Calcium mit mehr Schwefel, so sinkt in der Flüssigkeit ein ölartiger Körper zu Boden, welcher zuweilen auch in Tropfen auf der Flüssigkeit schwimmt. Man erhält ihn nur, wenn überschüssige Säure in der Flüssigkeit enthalten ist, sonst zerlegt er

Darstellung.

sich in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas; er gleicht also in dieser Hinsicht dem Wasserstoffsuperoxyd. Am leichtesten erhält man ihn, wenn man gleiche Theile Kalkerde und Schwefelblumen mit 16 Th. Wassers kocht, und die Auflösung allmählig zu Salzsäure, welche man mit der Hälfte Wassers verdünnt, hinzusetzt. Die saure Flüssigkeit kann man ziemlich lange kochen, ohne dafs der ölartige Körper zersetzt wird; er verflüchtigt sich etwas mit den Wasserdämpfen. Der tropfbar-flüssige Schwefelwasserstoff zersetzt sich nach und nach, selbst in verschlossenen Gefäfsen. Er hinterläfst, wenn der Schwefelwasserstoff frei entweichen kann, eine klebrige, halbdurchsichtige Masse, welche in einigen Tagen erstarrt. Derselbe Körper bildet sich bei der Darstellung des präcipitirten Schwefels, wenn man zu rasch die Säure zu der Schwefelkaliumauflösung schüttet, wobei alsdann gleichfalls an einer Stelle der Flüssigkeit das Schwefelkalium mit einem Ueberschufs von Säure in Berührung kommt und der tropfbar-flüssige Schwefelwasserstoff sich bildet, welcher aber gleich wieder zerlegt wird; dadurch entsteht das sogenannte Schwefelharz.

Zersetzung,

insbesondere durch Contactsubstanzen.

Mit porösem Platina, Iridium, Gold und mehreren anderen Metallen in Berührung gebracht, zersetzt er sich und entwickelt Schwefelwasserstoff; eben so mit Mangansuperoxyd, Kieselerde, Magnesia, mit verschiedenen Schwefelmetallen, z. B. mit Schwefelkalium, ja selbst mit einer Kaliauflösung findet dieses statt. Diese Substanzen wirken wie Contactsubstanzen, und verhalten sich gegen diesen Körper eben so, wie gegen das oxydirte Wasser. Die Zersetzung durch Kali ist so zu erklären, dafs da, wo Kali und dieser Körper mit einander in Berührung kommen, allerdings Zweifach-Schwefelkalium sich bildet, dafs aber dieses so gebildete Schwefelkalium die Zerlegung eines Theils der Verbindung bewirkt, da sie unlöslich in Wasser ist und nicht sogleich mit der hinreichenden Menge Kali in Berührung kommen kann.

6. Selenwasserstoffsäure.

291. Seleneisen, welches man erhält, wenn man glühendes Eisen mit Selendämpfen in Berührung bringt, giebt, mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure übergossen, Chloreisen und Selenwasserstoffgas. Dieses Gas ist farblos; es wird vom Wasser absorbirt, und zwar in etwas gröfserer Menge als das Schwefelwasserstoffgas. Die farblose Auflösung trübt sich, der Luft ausgesetzt, sehr bald, wird roth und setzt Selen ab, indem der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff des Selenwasserstoffs verbindet. Der Geruch des Gases ist wie der des Schwefelwasserstoffs; selbst in kleinen Quantitäten eingeathmet, wirkt es sehr heftig, und ist daher wahrscheinlich sehr giftig. Die Auflösung des Selenwasserstoffs in Wasser färbt das Lackmuspapier roth; gegen Metalloxyde verhält es sich wie der Schwefelwasserstoff. Die Selenmetalle, welche man durch Fällung der Metallsalze durch Selenwasserstoff erhält, sind den Schwefelmetallen sehr ähnlich. Das Selenwasserstoffgas besteht aus 97,54 Th. Selen und 2,46 Th. Wasserstoffgas.

Selenwasserstoff. Darstellung.

Eigenschaften.

7. Cyanwasserstoffsäure, Blausäure.

2 M. Cyanwasserstoffgas = 1 M. Cyangas + 1 M. Wasserstoffgas.

292. Cyan und Wasserstoff kann man nicht direct mit einander verbinden. Man erhält den Cyanwasserstoff, wenn man Cyanverbindungen durch wässerige Säuren oder Wasserstoffsäuren zerlegt; er bildet sich, wenn man thierische Substanzen, welche Stickstoff enthalten, oder verschiedene Ammoniaksalze, in denen das Radical der Säure zusammengesetzt ist, z. B. weinsteinsaures Ammoniak, oder Salmiak mit Kohle und Kalkerde der Destillation unterwirft. Man gewinnt ihn aufserdem aus dem Pflanzenreich, aus den Gattungen Prunus und Amygdalus, indem man z. B. die Kerne der Steinfrüchte derselben, oder die Schaalen der bittern Mandeln mit Wasser destillirt.

Bildung der Cyanwasserstoffsäure.

Darstellung derselben.

293. Wasserfrei erhält man die Säure, wenn man mit Cyanquecksilber, dessen Darstellung ich beim Quecksilber anführen werde, ein Rohr füllt, welches mit einer Vorlage, die man in eine kaltmachende Mischung stellt, luftdicht verbunden wird; aus der Vorlage führt ein Rohr ins Freie. Leitet man durch das Rohr trockenes Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich Schwefelquecksilber, und Cyanwasserstoff geht, wenn man das Rohr mit warmem Wasser umgiebt, in die Vorlage über und wird darin verdichtet; unterbricht man die Operation, ehe das Cyanquecksilber an dem mit der Vorlage verbundenen Ende anfängt zersetzt zu werden, so enthält der Cyanwasserstoff keinen Schwefelwasserstoff; man verfährt also dabei wie bei der Darstellung der wasserfreien Ameisensäure (s. I, 1. p. 139).

Eigenschaften.

294. Die flüssige Cyanwasserstoffsäure ist farblos, von einem starken Geruch, welcher dem der bittern Mandeln sehr ähnlich ist, und von 0,6969 specifischem Gewicht bei $+18^{\circ}$. Bei -15° erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Sie kocht bei $+26^{\circ},5$, und ist daher so flüchtig, dafs, wenn sie frei verdampft, sie fest wird, indem sie so viel Wärme bindet, dafs die Temperatur des nicht verdampften Antheils unter -15° sinkt. Das specifische Gewicht des Cyanwasserstoffgases hat man zu 0,9476 gefunden.

Zusammensetzung.

295. Den Cyanwasserstoff hat man zersetzt, indem man ihn über Kupferoxyd leitete. Man hat ihn aus 3,64 Theilen Wasserstoff und 96,36 Theilen Cyan (=44,65 Theilen Kohlenstoff und 51,71 Theilen Stickstoff) zusammengesetzt gefunden, also aus gleichen Maafsen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu 2 Maafsen verdichtet $\left(\frac{0,8438+0,976+0,0688}{2}=0,9443\right)$, oder aus 1 Maafs Cyangas und 1 Maafs Wasserstoffgas, welche sich gleichfalls zu 2 Maafs Cyanwasserstoffgas $\left(\frac{1,8198+0,0688}{2}=0,9443\right)$ verbinden. Das durch Wägung gefundene specifische Gewicht stimmt so nahe mit diesem berechneten überein, als man es bei so schwierigen Bestimmungen erwarten darf. Kalium in Cyanwasserstoffgas erhitzt, verbindet

sich mit dem Cyan; 1 M. Cyanwasserstoff durch Kalium zersetzt, giebt ½ M. Wasserstoffgas. Der Cyanwasserstoff zerlegt sich sehr leicht, selbst in einem verschlossenen Gefäfse, indem sich eine kohlige Substanz aussondert und cyanwasserstoffsaures Ammoniak sich bildet; ein gasförmiger Körper wird dabei nicht entwickelt.

Darstellung einer Auflösung der Säure in Wasser, Blausäure.

296. In Wasser löst sich die Cyanwasserstoffsäure in allen Verhältnissen auf. Eine solche Auflösung erhält man am bequemsten, indem man 1 Th. fein zerriebenes Cyaneisenkalium mit 1⅛ Schwefelsäure, die man mit 2 Th. Wasser verdünnt, in einem Kolben erhitzt und das sich entwickelnde Gas in Wasser leitet. Den Kolben erhitzt man am zweckmäfsigsten in einem Sandbade und zum Abkühlen kann man sich des Apparats, welcher bei der Aetherdestillation beschrieben ist (s. I, 1. p. 241. §. 278.) bedienen. Damit durchaus kein Cyanwasserstoff sich verflüchtige, so legt man um die Verbindungsstellen noch Blase, so wie auch da, wo das Abkühlungsrohr *i* in das darunter gestellte Gefäfs *r* mit Wasser geht. In die Blase dieses Theils des Apparats macht man einige Nadelstiche, damit die ausgedehnte Luft entweichen kann. Für pharmaceutische Zwecke wendet man auf 10 Th. (etwa ⅓ Unze) Cyaneisenkalium 72 Th. Wasser zum Auffangen der Blausäure an, und setzt die Operation so lange fort, bis 16 Th. Säure übergegangen sind, so dafs die ganze Flüssigkeit 88 Th. beträgt. Sie enthält 2 p. C. Cyanwasserstoff; ihren Gehalt daran prüft man am besten, indem man sie mit einer gewogenen Menge einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt und das Gewicht des Cyansilbers bestimmt, wovon 5 Th. einem Theil Cyanwasserstoff entsprechen; manfindet, dafs man nach dieser Methode von 10 Th. Cyaneisenkalium 1¾ Th. Cyanwasserstoff erhält. Drei Viertel des Cyankaliums werden bei dieser Destillation zerlegt, indem Cyanwasserstoffsäure, welche übergeht, und zweifach schwefelsaures Kali sich bilden, und eine Verbindung von Eisencyanür mit einem Viertel des Cyankaliums (½KaCy+FeCy) bleibt

als eine in Wasser unlösliche Verbindung in der Retorte zurück. Auch diese wässerige Säure zersetzt sich; ein Zusatz von Alkohol, einem flüchtigen Oel, von Schwefelsäure verhindert diese Zerlegung; je verdünnter sie ist, desto weniger ist sie der Zerlegung ausgesetzt.

Zerlegung mit Wasser in Ammoniak und Ameisensäure.

297. Cyanwasserstoffsäure mit einer Kaliauflösung im Ueberschufs eine Zeit lang gekocht, giebt ameisensaures Kali und Ammoniak: $C^2N^2H^2$ u. H^6O^3 u. $\dot{K} = \dot{K}C^2 + H^2O^3$ u. N^2H^6; mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure destillirt, giebt sie Cyanwasserstoff, Ameisensäure und chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Schwefelsäure wirkt eben so, nur langsamer. Das ameisensaure Ammoniak der Destillation unterworfen, zerfällt bei 180° in Cyanwasserstoff und Wasser ($NH^3\dot{H} + C^2H^2O^3 = \dot{H}$, $N^2C^2H^2$ u. H^6O^3), auf ähnliche Weise, wie das salpetersaure Ammoniak in Stickstoffoxydul und Wasser durch Erhitzen zerfällt.

Ist ein starkes Gift,

298. Die Cyanwasserstoffsäure gehört zu den stärksten Giften; gröfsere Thiere werden durch wenige Tropfen, welche man auf ihre Zunge bringt, getödtet. Die Darstellung derselben ist wegen ihrer grofsen Flüchtigkeit mit vieler Gefahr verbunden.

Verhalten derselben gegen Metalloxyde.

299. Mit den meisten Metalloxyden zersetzt sich die Cyanwasserstoffsäure, indem Cyanmetalle, welche bei den Metallen abgehandelt worden, und Wasser gebildet werden; die dabei eintretenden Erscheinungen sind ganz denen ähnlich, welche die Schwefelwasserstoffsäure hervorbringt. Ist die Verwandtschaft des Cyans zum Metall viel gröfser, als die des Sauerstoffs zum Metall und zum Wasserstoff, wie dieses beim Blei, Quecksilber, Kupfer und ähnlichen Metallen der Fall ist, so entstehen Cyanverbindungen, welche selbst durch stärkere Säuren nicht zerlegt werden; halten sich aber diese Verwandtschaften ungefähr das Gleichgewicht, so dafs die Verwandtschaft des Cyans nur sehr wenig überwiegend ist, so werden durch irgend eine entgegenwirkende Verwandtschaft, durch die einer schwachen Säure, z. B. der

Kohlensäure, die Cyanverbindungen so wie die Schwefelverbindungen zerlegt. Aus diesem Grunde riecht z. B. eine Auflösung von Cyankalium oder von Schwefelkalium nach Cyanwasserstoff oder Schwefelwasserstoff; diese Auflösungen reagiren und schmecken daher alkalisch, indem sowohl das Pigment des Papiers, als die Flüssigkeit der Zunge die Verbindung zerlegt. Verbindet man aber das Cyankalium mit Cyaneisen, so reagirt es neutral und wird nicht so leicht zersetzt; eben so wie viele Metalle die freie Salpetersäure leicht zersetzen, auf die mit einer Basis, z. B. mit Kali, verbundene Salpetersäure dagegen keine Einwirkung zeigen.

Zusammengesetzte Säuren des Wasserstoffs.

I. Fluorwasserstoff und Fluorverbindungen.

1. Fluorkiesel und Fluorwasserstoffsäure (Kieselflufssäure).

Fluorkiesel. Darstellung.

300. Fluorkiesel erhält man, wenn gleiche Theile feingeriebenen Flufsspaths und grob zerstofsenes Glas mit 6 Th. Schwefelsäure in einer Retorte gelinde zusammen erwärmt werden. Der Sauerstoff der Kieselsäure des Glases verbindet sich mit dem Calcium des Flufsspaths zu Kalkerde und diese mit der Schwefelsäure und der Kiesel mit dem Fluor des Fluorcalciums zu Fluorkiesel: $3CaF, \dddot{Si}$ u. $3\dddot{S} = 3\dot{Ca}\dddot{S}$ u. SiF^3. Es entwickelt sich eine farblose Gasart, welche über Quecksilber aufgefangen werden mufs, weil sie von Wasser sogleich zersetzt wird, indem sich Kieselsäure ausscheidet; man mufs aus diesem Grunde das Entbindungsrohr und die Cylinder, worin man sie auffängt, vollkommen austrocknen.

Eigenschaften.

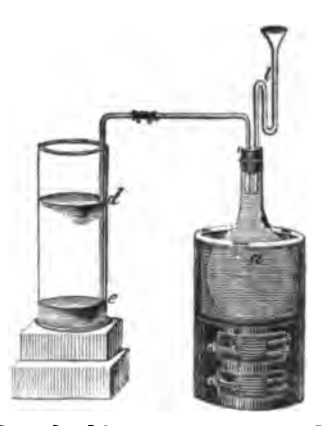
Das Gas hat ein specifisches Gewicht von 3,574; tropfbar-flüssig hat man es bisher noch nicht erhalten können. Durch Kalium wird es zerlegt, indem sich Fluorkalium und Kieselkalium bilden; mit Metalloxyden zerlegt es sich in Fluormetalle und Kieselsäure. Man kann die Zusammensetzung des Gases finden, wenn man das Gewicht des Fluormetalles

Zusammensetzung desselben. bestimmt; es besteht aus 28,33 Th. Kiesel und 71,67 Th. Fluor. Von absolutem Alkohol wird es in grofser Quantität, ohne eine Zersetzung zu veranlassen, aufgenommen; fängt aber die Auflösung an sehr concentrirt zu werden, so findet eine Zersetzung statt, Kieselsäure bildet sich, und die Flüssigkeit riecht nach Aether.

Kieselfluorwasserstoffsäure. 301. Fluorkieselgas, mit feuchter Luft in Berührung, raucht sehr stark; mit flüssigem Wasser zersetzt es sich sogleich. Von 3 Th. Fluorkiesel zerlegt sich 1 Th., das Wasser wird zersetzt, Fluorwasserstoffsäure, welche mit

Bildung. 2 Th. Fluorkiesel sich verbindet, und Kieselsäure bilden sich, die Kieselfluorwasserstoffsäure löst sich auf, und die Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus. Wenn man das Gas direct aus dem Entbindungsrohr in Wasser leitet, so wird dieses sogleich verstopft; man läfst das Gas daher aus dem Rohr unter Quecksilber, worüber man

Darstellung. Wasser giefst, sich entwickeln. Zur Darstellung im Grofsen wendet man einen Kolben *a* an, welchen man mit dem Gemenge füllt, und oben mit einem doppelt durchbohrten Kork verschliefst, den man, durch Uebergiefsen mit Gyps, luftdicht macht. Das Sicherheitsrohr *l* dient blofs dazu, um im Fall des Verstopfens der Gasart einen Ausweg zu lassen. Das Entbindungsrohr geht bis unten auf den Boden des Gefäfses, unter das Quecksilber *e*, so dafs



die Gasblasen erst, nachdem sie durch das Quecksilber hindurch getreten sind, mit dem Wasser in Berührung kommen. Die Flüssigkeit bildet bald eine dicke Gallerte; man mufs sie, damit nicht Blasen unzersetzt in die Höhe steigen, von Zeit zu Zeit umrühren. Wenn man die Operation beschliefsen will, filtrirt man die Flüssigkeit durch Leinwand, welche man zuletzt ausprefst;

auswaschen darf man sie nicht, weil die Kieselsäure in dem Zustande, wie sie sich ausscheidet, leicht löslich in Wasser ist.

Auflösung in Wasser.

302. Ein Theil Wasser nimmt fast $1\frac{1}{2}$ Th. Fluorkiesel dem Gewichte nach auf; erwärmt man die Auflösung zugleich mit der ausgeschiedenen Kieselsäure, womit sie eine dicke, gallertartige Masse bildet, so verdampft sie, indem die Kieselfluorwasserstoffsäure wieder die Kieselsäure zersetzt, und Fluorkiesel und Wasser entweichen. Wasserfrei kann man die Kieselfluorwasserstoffsäure nicht erhalten; versucht man sie stark zu concentriren, so zerlegt sie sich, Fluorkiesel geht fort, und Fluorwasserstoffsäure bleibt zurück. Geschieht dieses in gläsernen Gefäfsen, so wird das Glas durch die entstandene freie Fluorwasserstoffsäure angegriffen, welches durchaus nicht mit der Kieselfluorwasserstoffsäure der Fall ist.

Eigenschaften der wässerigen Säure.

303. Die wässerige Säure hat einen rein sauren Geschmack. Setzt man zu der Säure einen Ueberschufs einer Basis zu, z. B. Natron, so bildet sich eine Fluorverbindung, und Kieselsäure scheidet sich aus; setzt man nur so viel von einer Basis hinzu, dafs die Fluorwasserstoffsäure gesättigt wird, so erhält man eine Verbindung von Fluorkiesel mit einem Fluormetall, in welcher das Fluor des Fluorkiesels zu dem des Fluormetalles wie 2 : 1 sich verhält. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden. Fluorkieselkalium ist in Wasser sehr schwer löslich, so dafs man die Eigenschaft dieser Verbindung benutzt, Kalisalze, z. B. chlorsaures oder chromsaures Kali, zu zerlegen, um die Säure daraus auszuscheiden; auch Fluorkieselnatrium, Fluorkiesellithium und Fluorkieselbarium sind in Wasser schwer löslich. Einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, zersetzen sich die Kieselfluorverbindungen, Fluorkiesel entweicht, und ein Fluormetall bleibt zurück. Man hat auf diese Weise die Zusammensetzung dieser Verbindungen, und folglich auch die vorher angeführte Zerlegung des Fluorkiesels und des Wassers be-

stimmt; eine gewogene Quantität von wasserfreiem Fluorkieselbarium wurde geglüht, und der Glühungsverlust war Fluorkiesel. Die Zusammensetzung des zurückgebliebenen Fluorbariums hat man aus der bekannten Zusammensetzung der Baryterde und der Fluorwasserstoffsäure berechnet.

2. Fluorbor und Fluorwasserstoffsäure.

Fluorbor, BF^3. Darstellung.

304. Wenn man 2 Th. Fluorcalcium (Flufsspath) und 1 Th. geglühter Borsäure in einem Flintenlaufe bis zum Weifsglühen erhitzt, so zerlegt sich ein Theil Borsäure, der Sauerstoff derselben verbindet sich mit dem Calcium zu Kalkerde, womit der andere Theil borsaure Kalkerde bildet, und das Bor verbindet sich mit dem freigewordenen Fluor und entweicht als Gasart, $3CaF$ und $4\dddot{B} = 3\dot{C}a\dddot{B}$ und BF^3. Das Fluorborgas ist farblos und von 2,371 specifischem Gewichte; es raucht stark an der Luft, und wird vom Wasser in so grofser Menge absorbirt, dafs 1 M. Wasser 700 M. davon aufnimmt. Das Wasser erhitzt sich dabei stark und das specifische Gewicht der Auflösung beträgt 1,77. Der Destillation unterworfen, entweicht zuerst etwas Gas, nachher geht die wässerige Auflösung unverändert über; sie kocht erst bei einer erhöhten Temperatur. Die wässerige Auflösung kann man am bequemsten bereiten, wenn man in wässerige Fluorwasserstoffsäure Borsäure auflöst. Sehr leicht erhält man sie, wenn man die gepulverte geschmolzene Masse, die man durch Zusammenschmelzen von Borax und Flufsspath erhält und zwar in einem solchen Verhältnifs, dafs auf 5 Th. Flufsspath 4 Th. Borax, also auf 6 At. etwas mehr als 1 Atom kommt, mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasretorte erhitzt. Die übergegangene Flüssigkeit versetzt man mit wässeriger Flufssäure; dampft man die Flüssigkeit ein, bis ein Theil der Verbindung sich verflüchtigt hat, so beträgt das spec. Gew. der Flüssigkeit 1,5842 und sie enthält 40 p. C. Wasser. Das Fluorborgas wirkt auf organische Substanzen eben so zerstö-

Eigenschaften.

rend als die Schwefelsäure; mit Kalium erhitzt, wird es zerlegt; die gewöhnlichen Metalle zerlegen es selbst bei der Weifsglühhitze nicht.

Borfluorwasserstoffsäure, $\bar{B}\bar{F}^3 + H\bar{F}$.

305. Läfst man nur so viel Fluorbor in Wasser treten, bis es anfängt stark sauer zu werden, so sondert sich Borsäure aus; so dafs also eine ähnliche Zerlegung wie bei dem Fluorkiesel statt findet. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Fluorbor von einer concentrirten Flufssäure absorbiren läfst. Setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Basis hinzu, so wird eine Verbindung von Fluorbor mit einem Fluormetall gebildet, in welcher das Fluor des Fluormetalls zum Fluor des Fluorbors wie 1 : 3 sich verhält.

306. Löst man auf 1 Atom borsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{\bar{B}}$, 3 Atome Fluornatrium in kochendem Wasser auf und läfst die Auflösung an einer warmen Stelle verdampfen, so krystallisirt das Aufgelöste als eine bestimmte Verbindung in bestimmbaren Krystallen, $3Na\bar{F} + \dot{Na}\dddot{\bar{B}} + 8\dot{\bar{H}}$, heraus; eine solche Verbindung wird man auch erhalten, wenn man die Auflösung von Fluorbor in Wasser mit Natron sättigt, wobei ohne Wasserzerlegung das Fluor sich mit dem Natrium verbindet und der Sauerstoff des Natron mit dem Bor, $\bar{B}\bar{F}^3 + 4\dot{Na} = 3Na\bar{F}$ u. $\dot{Na}\dddot{\bar{B}}$. Löst man auf 1 Atom Borsäure 3 Atome Fluornatrium auf, so erhält man auf dieselbe Weise eine krystallisirte Verbindung, $Na\bar{F} + \dot{\bar{H}}\dddot{\bar{B}} + 2\dot{\bar{H}}$, welche sich auch bilden würde, wenn man das wässerige Fluorbor nur mit so viel Wasser versetzt, als nöthig ist, damit sich nur Fluornatrium bildet. Löst man diese Verbindungen zusammen in Wasser auf und läfst die Flüssigkeit verdampfen, so erhält man bestimmbare Krystalle, $(3Na\bar{F} + \dot{Na}\dddot{\bar{B}}) + (3Na\bar{F}l + \dot{\bar{H}}\dddot{\bar{B}}) + 20\dot{\bar{H}}$.

3. Fluormetalle und Fluorwasserstoffsäure.

Fluormetalle

307. Eben so wie Fluorkiesel und Fluorbor mit

und Fluorwasserstoffsäure.

Fluorwasserstoffsäure und mit Fluormetallen sich verbinden, gehen Fluorwolfram, Fluormolybdän, Fluorzirconium, Fluortitan, Fluortantal und andere Fluormetall damit Verbindungen ein; auf einige dieser Verbindunge werde ich bei diesen Metallen selbst wieder zurück kommen.

II. Cyanwasserstoff und Cyanmetalle.

Cyanmetalle und Cyanwasserstoffsäure.

308. Die Verbindungen, welche der Cyanwasserstoff mit Cyanmetallen eingeht, sind noch viel zahlreicher als die des Fluorwasserstoffs mit Fluorverbindungen; die Art, wie man diese Verbindungen zu betrachten hat, und die Zersetzung, welche statt findet, wenn sie mit Metalloxyden in Berührung kommen, ist ganz wie bei den Fluorwasserstoffverbindungen, so dafs es keiner besonderen Erklärung dafür bedarf. Der Cyanwasserstoff verbindet sich mit dem Cyaneisen, sowohl mit dem, welches dem Eisenoxyd, als mit dem, welches dem Eisenoxydul entspricht, mit dem Cyanzink, Cyannickel, Cyankobalt, Cyankupfer, und wahrscheinlich auch mit dem Cyangold, Cyanplatin und den übrigen Metallen dieser Art; man erhält diese Verbindungen, wenn man die Verbindung zweier Cyanmetalle, z. B. Cyaneisen und Cyanblei, entweder mit Schwefelwasserstoff, oder mit einer andern Säure zerlegt. Ich werde auf diese Verbindungen, theils wenn ich überhaupt die bisher beobachteten Arten von Verbindungen anzuführen habe, theils bei den verschiedenen Metallen, welche in dieser Hinsicht interessante Cyanverbindungen bilden, z. B. beim Cyaneisen, weitläufiger zurückkommen; übrigens scheinen es nur Verbindungen von Metallen mit Cyan zu sein, welche mit dem Cyanwasserstoff und mit anderen Cyanmetallen sich vereinigen.

III. Schwe-

III. Schwefelwasserstoff und Schwefelverbindungen.

1. Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff.

Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, $CS^2 + H^2S$.

309. Sättigt man wasserfreien Alkohol mit Ammoniakgas, und löst in dieser Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff auf, so sondert sich nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver aus der Auflösung aus, welches vom Wasser zersetzt wird, mit Alkohol und Aether aber abgewaschen werden kann. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, zersetzt sich diese Verbindung, die Salzsäure verbindet sich mit Ammoniak, und eine ölartige Flüssigkeit sondert sich aus. Diese röthet das Lackmuspapier, treibt die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali und der kohlensauren Baryterde aus, und fällt die Bleioxyd-, Kupferoxyd- und Quecksilberoxydsalze, indem sie sich mit den Oxyden verbindet. Diese Verbindungen zersetzen sich unter Wasser sehr bald, indem Schwefelkohlenstoff ausgeschieden wird und Schwefelmetalle sich bilden. Die ölartige Flüssigkeit besteht also aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff. Eine Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelkalium erhält man gleichfalls, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Auflösung von Schwefelkalium in Wasser auflöst.

2. Schwefelcyanwasserstoff.

Darstellung.

310. Erhitzt man allmählig Cyaneisenkalium mit Schwefel im Ueberschufs, bis eine herausgenommene Probe eine Eisenoxydlösung nicht mehr blau färbt und zieht die Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung fast nur Schwefelcyankalium; der unlösliche Rückstand scheint derselbe Körper, $\frac{1}{2}K\,Cy + Fe\,Cy$, zu sein, welcher bei der Darstellung der Blausäure sich bildet; durch Umkrystallisiren erhält man das Schwefelcyankalium leicht rein. Am vortheilhaftesten gewinnt man daraus die Schwefelcyanwasserstoffsäure, wenn man 1 At. des-

selben mit 1 At. Schwefelsäure, die man mit dem vierfachen Gewichte Wassers verdünnt, der Destillation unterwirft. Ungefähr die Hälfte der Säure geht unzersetzt über, die andere Hälfte zerlegt sich, wodurch Ammoniak, ein gelber Körper, Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gebildet werden.

Eigenschaften. Das spec. Gew. der erhaltenen Säure beträgt 1,0082; sie ist farblos; versucht man sie der Destillation zu unterwerfen, so bilden sich die vorher erwähnten Zersetzungsprodukte, ein Theil der Säure geht mit Wasser über und wenn der Rückstand einen gewissen Grad der Concentration erreicht hat — denn die Säure ist weniger flüchtig als Wasser — so zerlegt sie sich in Ueberschwefelcyanwasserstoff und Cyanwasserstoff.

Zusammensetzung der Säure. Die Zusammensetzung der Säure ist durch die Untersuchung des Schwefelcyankaliums ermittelt worden. Den Stickstoff und Kohlenstoff bestimmte man durch Verbrennung mit Kupferoxyd, den Schwefel, indem man ihn vermittelst Salpetersalzsäure zu Schwefelsäure oxydirte und diese an Baryterde band, und das Kalium als schwefelsaures Kali. Darnach besteht das Schwefelcyankalium aus $KS^2N^2C^2$ und die Säure aus $H^2S^2N^2C^2$.

Der Schwefelcyanwasserstoff zerlegt sich mit den meisten Metalloxyden, indem der Wasserstoff der Säure sich mit dem Sauerstoff der Oxyde verbindet und als Wasser ausscheidet.

Schwefelcyanverbindungen. 311. Die löslichen Schwefelcyanverbindungen erhält man, indem man das Metalloxyd mit der wässerigen Säure in Berührung bringt, die unlösliche durch Fällung der entsprechenden Metallsalze mit Schwefelcyankalium.

Das Schwefelcyankalium krystallisirt leicht, das Schwefelcyannatrium schwieriger, das Schwefelcyanammonium unter der Glocke der Luftpumpe in glänzenden Tafeln; alle drei zerfliefsen an der Luft, sind löslich in Alkohol und enthalten kein Krystallwasser. Die Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumverbindung kann man

krystallinisch erhalten; sie zerfliefsen an der Luft, sind in Wasser sehr leicht und in Alkohol löslich, sie enthalten Krystallwasser. Die Mangan-, Zink-, Eisen-, Nickel- und Kobaltverbindung sind leicht löslich. Eisenoxydhydrat löst sich mit intensiv rother Farbe in der Säure auf; dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Eisenoxydsalze mit Schwefelcyankalium versetzt, kleine Spuren von Eisenoxyd kann man auf diese Weise entdecken. Schwefelcyankadmium ist schwer löslich und in Krystallen zu erhalten, $Cd S^2 N^2 C^2$, es ist, wie die Zinkverbindung, wasserfrei. Die Silberverbindung erhält man als weifsen Niederschlag und die Bleiverbindung in glänzenden Krystallen, beide durch Fällung, bei letzterer vermischt man concentrirte Auflösungen; wendet man basisch essigsaures Bleioxyd an, so erhält man ein krystallinisches Pulver, $Pb S^2 N^2 C^2 + \dot{P}b$. Löst man die Zink-, Kobalt-, Nickel-, Cadmiumverbindung und das Kupfersulphocyanid in Ammoniak auf und verdampft die Auflösung unter der Luftpumpe, so erhält man krystallisirte Verbindungen: $Zn S^2 N^2 C^2 + NH^3$, $Cd S^2 N^2 C^2 + NH^3$, $Ni C^2 N^2 C^2 + 2NH^3$, $Cu S^2 N^2 C^2 + NH^3$. Das Kupfersulphocyanid erhält man rein und als ein sammetschwarzes Pulver, wenn man trocknes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Auflösung der Säure übergiefst, es ist wasserfrei; übergiefst man es mit Wasser, so ändert es sich in Sulphocyanür um. Durch Erwärmen wird diese Zersetzung beschleunigt, ja wenn man eine verdünnte Kupferoxydsalzlösung mit Schwefelcyankalium versetzt, so scheidet sich das Kupfersulphocyanür als weifses körniges, in Wasser unlösliches Pulver aus; es ist wasserfrei. Das Kupfersulphocyanid giebt also auf ähnliche Weise die Hälfte seines Schwefelcyans wie das Kupfercyanid die Hälfte seines Cyans ab, doch mit dem Unterschiede, dafs das Schwefelcyan sogleich das Wasser zerlegt, indem Schwefelsäure, Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff gebildet werden; dieses ist wohl der beste Beweis, dafs das Schwefelcyan nicht für sich existiren kann und

von dem gelben Körper, welchen man eine Zeitlang für Schwefelcyan gehalten hat, verschieden ist.

Cyanoxysulphid (Schwefelcyan?).

312. Diesen gelben Körper erhält man, wenn man in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, die man kalt erhält, Chlorgas leitet, wobei sich aufserdem schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Cyanwasserstoff oder Cyan bilden. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; reibt man ihn mit Kalilösung zusammen und setzt nachher viel Wasser hinzu, so löst er sich auf, Säuren fällen ihn aus dieser Auflösung unverändert, er besteht aus $C^6 N^6 H^4 O S^6$. Auch wenn man Salpetersäure mit Schwefelcyankalium erwärmt, bildet sich nebst andern Produkten ein ähnlicher Körper, welcher wahrscheinlich ein Gemenge aus dem vorhergehenden und einem andern ist.

3. Ueberschwefelcyanwasserstoff.

Darstellung.

313. Versetzt man 1 Th. einer kalten gesättigten Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser mit 6—8 Th. starker Salzsäure dem Maafse nach, so gesteht das Ganze zu einer breiartigen Masse; sehr bald entwickelt sich Kohlensäure und Cyanwasserstoff und die gelatinöse Masse verwandelt sich in ein Haufwerk von feinen Nadeln.

Eigenschaften.

Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem wenig, aus der heifsen Auflösung krystallisiren sie wieder in gelben Nadeln. In Alkohol und Aether sind sie etwas mehr löslich. Ihre Auflösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zinnchlorür und salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, mit Quecksilberchlorid einen gelblich weifsen, mit Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Die Krystalle bestehen aus $H^2 C^2 N^2 S^3$ und ihre Bleiverbindung aus $Pb + H^2 C^2 N^2 S^3$. Aehnlich wie die Salzsäure verhalten sich andere Säuren in Bezug auf das Schwefelcyankalium, z. B. die Schwefelsäure.

Zersetzungsprodukte.

Diese Säuren bewirken vielleicht, indem sie dem Schwefelcyanwasserstoff das zu seinem Bestehen nöthige Wasser entziehen, eine Zerlegung desselben und

zwar geben 3 Atome desselben 2 Atome Ueberschwefelcyanwasserstoff und 1 Atom Cyanwasserstoff, $3(C^2N^2H^2S^2)=2(H^2C^2N^2S^3)$ und $H^2C^2N^2$. Leitet man salzsaures Gas in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, so bewirkt dasselbe eine Zerlegung der Cyanwasserstoffsäure und des Wassers in Ammoniak und Ameisensäure; ein Theil des Schwefelcyanwasserstoffs zerlegt sich auch, indem er Wasser aufnimmt, in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak: $H^2C^2N^2S^2+H^4O^2=CO^2$, CS^2 u. N^2H^6. Kocht man dagegen Schwefelcyankalium mit einem grofsen Ueberschufs von wässeriger Salzsäure, so zerlegt sich der Schwefelcyanwasserstoff unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak: $H^2C^2N^2S^2+H^8O^4=C^2O^4, H^4S^2$ u. N^2H^6. Bringt man Ueberschwefelcyanwasserstoff mit Alkalien, z. B. mit Ammoniak, in Berührung, so verbindet sich der gröfste Theil damit, ein Theil wird jedoch in Schwefel, der sich ausscheidet und Cyanwasserstoff, der sich mit dem Ammoniak verbindet, zerlegt.

Mit Bestimmtheit kann man nicht angeben, auf welche Weise die Elemente im Schwefel- und Ueberschwefelcyanwasserstoff mit einander verbunden sind. Man könnte diese Säuren den gewöhnlichen Wasserstoffsäuren analog zusammengesetzt und darin ein Radical aus Schwefel und Cyan annehmen. Für diese Annahme spricht jedoch keine Analogie; denn weder ein solches oder ähnliches Radical hat man bisher abscheiden können, noch kennt man andere Verbindungen desselben. Viel wahrscheinlicher ist es, dafs diese Säuren Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit Schwefelcyan sind, welches im Schwefelcyanwasserstoff aus SN^2C^2 und im Ueberschwefelcyanwasserstoff aus $S^2N^2C^2$ bestehe. Diese Verbindungen des Cyans mit dem Schwefel kann man nicht isolirt darstellen, weil sie, sobald sie ausgeschieden werden, sich sogleich zerlegen, wie es beim Kupfersulphocyanid angeführt ist. Diese Säuren würden demnach ähnlich wie die Kieselfluorwasserstoffsäure oder

die Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Eisencyanür oder wie die Aetherschwefelwasserstoffsäure (s. I, 1. p. 228.) zusammengesetzt sein; letzterer sind sie am ähnlichsten und so wie die Verbindung des Schwefeläthyls mit Schwefelquecksilber durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, so wird auch das Schwefelcyanquecksilber und Schwefelcyansilber durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem die Verwandtschaft des Schwefelwasserstoffs zum Schwefeläthyl oder Schwefelcyan gröfser ist als die des Schwefelquecksilbers zu demselben; ganz auf dieselbe Weise wie die ätherschwefelsauren (schwefelweinsauren) Salze $(\dot{R}\ddot{S}+C^4H^{10}O\ddot{S})$ durch Schwefelsäure zerlegt werden. Beim Schwefelcyankupfer und Schwefelcyanblei ist jedoch die Verwandtschaft des Schwefelmetalls überwiegend.

4. Schwefelwasserstoff und Cyan.

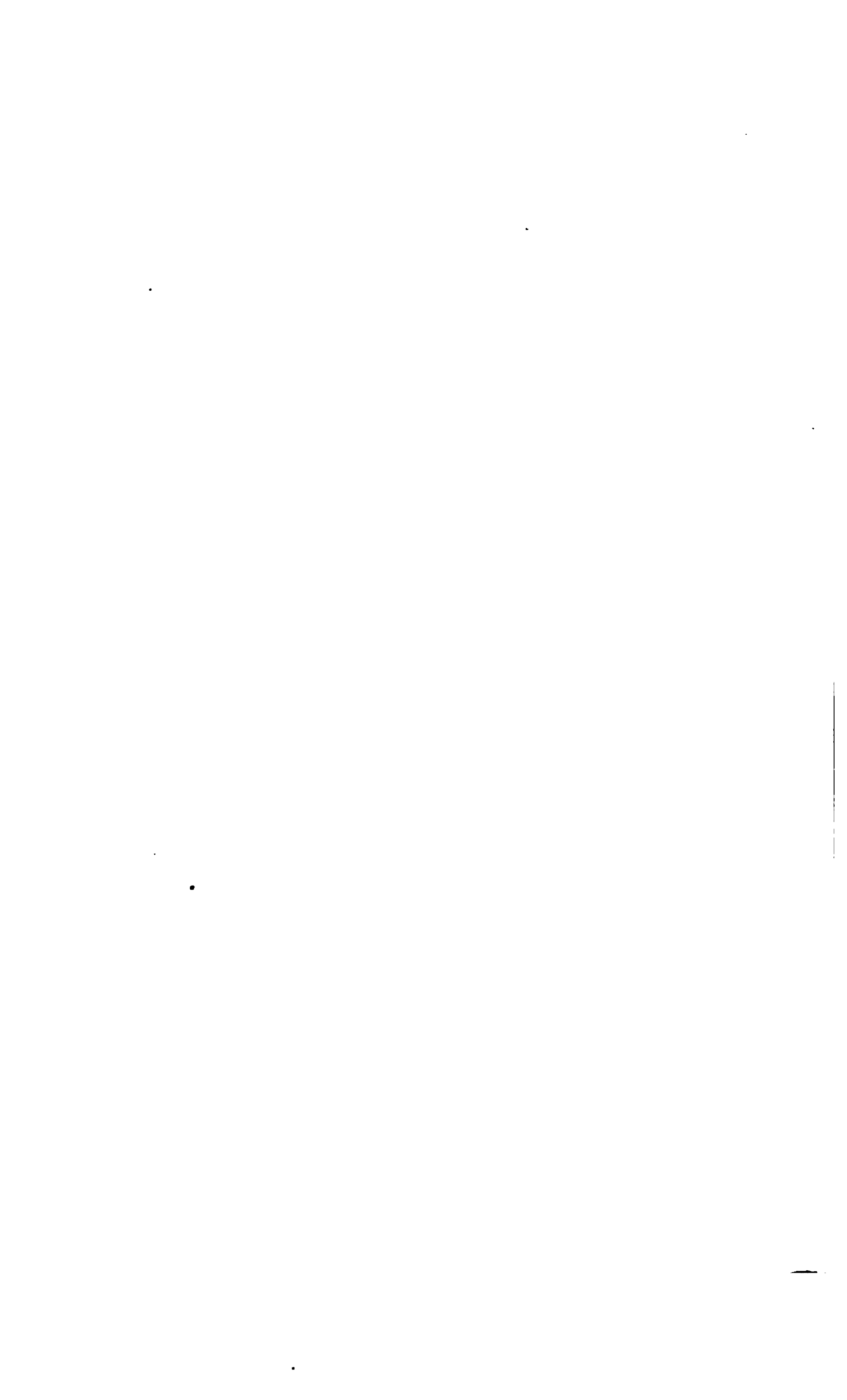
Cyan und Schwefelwasserstoff.

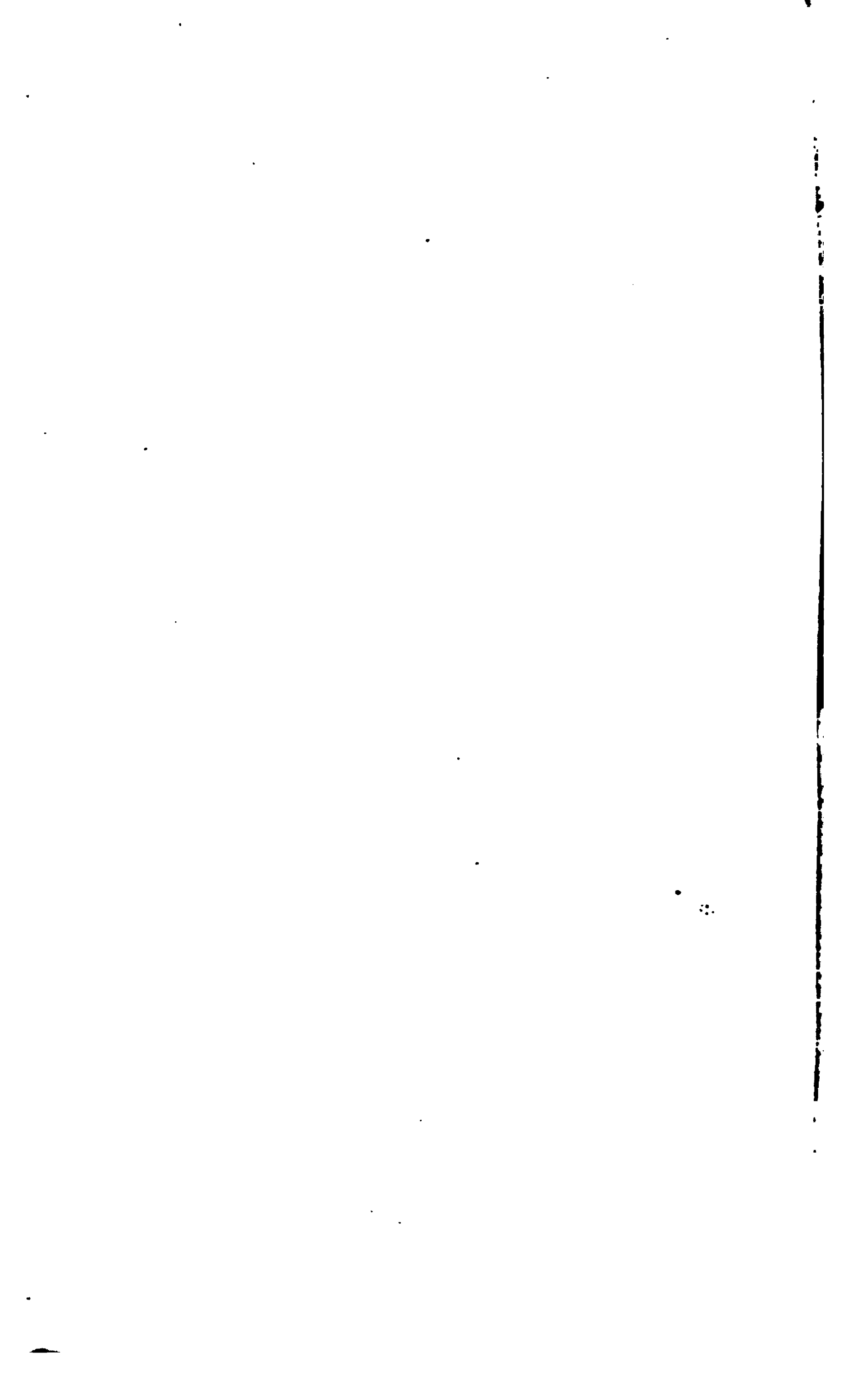
314. Wenn man in einer Flasche über Wasser zugleich Cyangas und Schwefelwasserstoffgas auffängt, so bilden sich beim Schütteln des Gemenges gelbliche Flocken, welche aus einem Haufwerk von Krystallen bestehen, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, in warmem etwas mehr. Mit den Alkalien verbindet sich dieser Körper; durch Säuren wird er aus diesen Verbindungen unverändert ausgeschieden. Beim Abdampfen des Wassers, woraus sich die gelben Flocken ausgeschieden haben, erhält man noch eine andere gelbe krystallisirte Verbindung, welche leicht löslich in Wasser ist, und die man gleichfalls darstellen kann, wenn man 1 M. Cyangas und 1½ M. Schwefelwasserstoffgas auf einander einwirken läfst. Erhitzt man Schwefel in Cyanwasserstoffgas, so wird dieses absorbirt, und man erhält gleichfalls, wenn man eine hinreichende Menge davon angewandt hat, eine gelbliche, krystallinische Masse, welche sich in Wasser auflöst und mit Basen verbindet. Diese Verbindungen verdienen, da sie interessante Resultate versprechen, noch eine nähere Untersuchung.

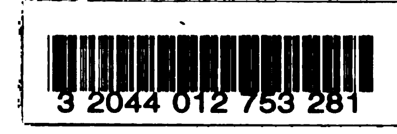
Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelverbindungen.

315. Auf ähnliche Weise wie der Schwefelwasserstoff verbindet sich auch der Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelmetallen. Man erhält eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak, wenn man zu 1 M. mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol $\frac{2}{5}$ M. Alkohol und $\frac{1}{6}$ M. Schwefelkohlenstoff setzt und, nachdem man die Verbindung von Schwefelkohlenstoff mit schwefelwasserstoffsaurem Ammoniak hat herauskrystallisiren lassen, die überstehende Flüssigkeit durch Leinwand filtrirt und in Wasser von 0° erkalten läſst; es sondert sich alsdann ein krystallisirter Körper aus. Fällt man mit der Auflösung dieser Krystalle Metallsalze, so erhält man eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff mit Schwefelmetallen. Wird die Ammoniakverbindung in Wasser aufgelöst, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und sogleich mit vielem Wasser zersetzt, so fällt die Säure als ein ölartiger Körper zu Boden, welcher sich sehr bald zerlegt. Erwärmt man die Kupferverbindung mit einer Kalilösung, so bildet sich Schwefelcyankalium und Schwefelkupfer, Cu S, woraus man zwar zu folgern berechtigt ist, daſs die Säure aus Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff besteht; doch ist eine Untersuchung dieser Verbindung mit Bezug auf die Ansichten über die Zusammensetzung des Cyanwasserstoffs wünschenswerth, damit man mit mehr Bestimmtheit über die Art, wie dieser Körper zusammengesetzt ist, entscheiden kann.

Gedruckt bei Gebr. Unger.






3 2044 012 753 281